rincípios de
ANÁLISE
NSTRUMENTAL

oog • Holler • Nieman

Esta é uma obra clássica da química analítica instrumental. Voltada para alunos, professores, pesquisadores e profissionais das áreas de química, bioquímica, física, geologia, ciências relacionadas à saúde, engenharia e ciências ambientais, o texto introduz os métodos de análise espectroscópicos, eletroanalíticos e cromatográficos.

"Acreditamos que a escolha correta e o uso eficiente dos instrumentos analíticos modernos requer um conhecimento dos princípios fundamentais da operação destes dispositivos de medida. Apenas quando o analista-estudante atinge tal nível de compreensão, a escolha dentre os muitos meios alternativos de resolver um problema analítico pode ser feita razoavelmente, somente, então, estará livre das armadilhas que acompanham as medidas físicas e estará atento às limitações na sensibilidade, precisão e exatidão da medida instrumental."

Do prefácio

artmed
EDITORA
RESPEITO PELO CONHECIMENTO

Bookman

Skoog
Holler
Nieman

Princípios de
ANÁLISE
INSTRUMENTAL

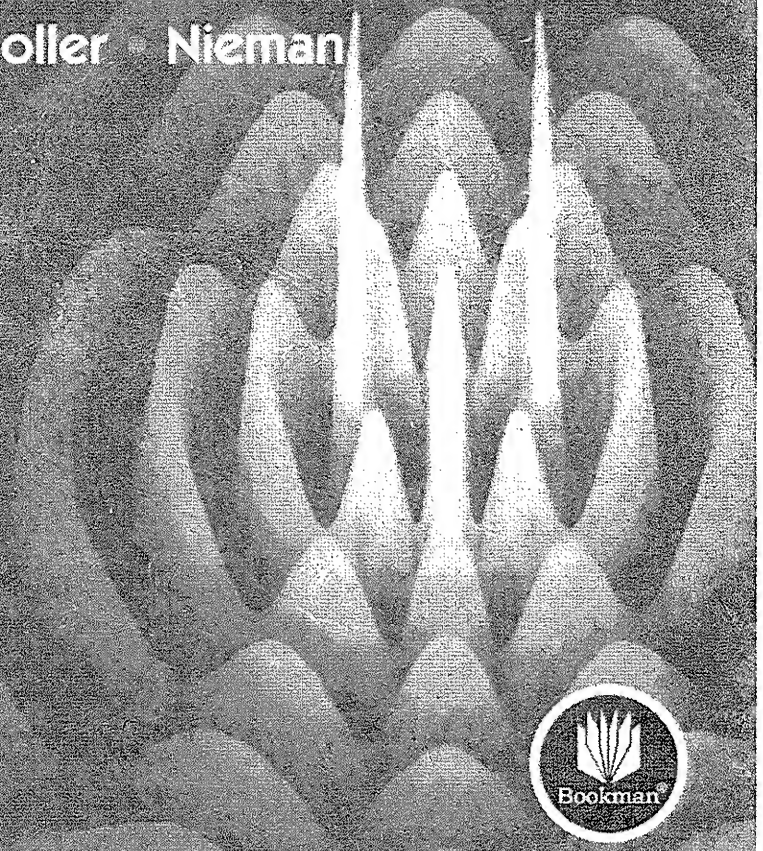
543
S628p
5.ed.

Bookman

Princípios de

ANÁLISE INSTRUMENTAL

Skoog • Holler • Nieman



5ª Edição

Bookman

MASSAS ATÔMICAS INTERNACIONAIS*

Nome	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica
Actínio	Ac	89	[227]
Alumínio	Al	13	26,981538(2)
Amerício	Am	95	[243]
Antimônio	Sb	51	121,760(1)
Argônio	Ar	18	39,948(1)
Arsênio	As	33	74,92160(2)
Astatínio	At	85	[210]
Bário	Ba	56	137,327(7)
Berílio	Be	4	9,012182(3)
Berquélio	Bk	97	[247]
Bismuto	Bi	83	208,98038(2)
Boro	B	5	10,811(7)
Bóhrio	Bh	107	262,12
Bromo	Br	35	79,904(1)
Cádmio	Cd	48	112,411(8)
Cálcio	Ca	20	40,078(4)
Califórnio	Cf	98	[251]
Carbono	C	6	12,0107(8)
Cério	Ce	58	140,116(1)
Césio	Cs	55	132,90545(2)
Chumbo	Pb	82	207,2(1)
Cloro	Cl	17	35,4527(9)
Cobalto	Co	27	58,933200(9)
Cobre	Cu	29	63,546(3)
Criptônio	Kr	36	83,80(1)
Crômio	Cr	24	51,9961(6)
Cúrio	Cm	96	[247]
Disprósio	Dy	66	162,50(3)
Dúbnio	Db	105	262,11
Einstênio	Es	99	[252]
Enxofre	S	16	32,066(6)
Érbio	Er	68	167,26(3)
Escândio	Sc	21	44,955910(8)
Estanho	Sn	50	118,710(7)
Estrôncio	Sr	38	87,62(1)
Európio	Eu	63	151,964(1)
Férmio	Fm	100	[257]
Ferro	Fe	26	55,845(2)
Flúor	F	9	18,9984032(5)
Fósforo	P	15	30,973761(2)
Frâncio	Fr	87	[223]
Gadolínio	Gd	64	157,25(3)
Gálio	Ga	31	69,723(1)
Germânio	Ge	32	72,61(2)
Háfnio	Hf	72	178,49(2)
Hássio	Hs	108	[265]
Hélio	He	2	4,002602(2)
Hidrogênio	H	1	1,00794(7)
Hólmio	Ho	67	164,93032(2)
Índio	In	49	114,818(3)
Iodo	I	53	126,90447(3)
Irídio	Ir	77	192,217(3)
Itérbio	Yb	70	173,04(3)
Ítrio	Y	39	88,90585(2)
Lantânio	La	57	138,9055(2)
Laurêncio	Lr	103	[262]
Lítio	Li	3	6,941(2)
Lutécio	Lu	71	174,967(1)
Magnésio	Mg	12	24,3050(6)
Manganês	Mn	25	54,938049(9)
Meitnério	Mt	109	[266]
Mercúrio	Hg	80	200,59(2)
Molibdênio	Mo	42	95,94(1)
Neodímio	Nd	60	144,24(3)
Neônio	Ne	10	20,1797(6)
Netúnio	Np	93	[237]
Nióbio	Nb	41	92,90638(2)
Níquel	Ni	28	58,6934(2)
Nitrogênio	N	7	14,00674(7)
Nobélio	No	102	[259]
Ósmio	Os	76	190,23(3)
Ouro	Au	79	196,96655(2)
Oxigênio	O	8	15,9994(3)
Paládio	Pd	46	106,42(1)
Platina	Pt	78	195,078(2)
Plutônio	Pu	94	[244]
Polônio	Po	84	[209]
Potássio	K	19	39,0983(1)
Praseodímio	Pr	59	140,90765(2)
Prata	Ag	47	107,8682(2)
Promécio	Pm	61	[145]
Protactínio	Pa	91	231,03588(2)
Rádio	Ra	88	[226]
Radônio	Rn	86	[222]
Rênio	Re	75	186,207(1)
Ródio	Rh	45	102,90550(2)
Rubídio	Rb	37	85,4678(3)
Rutênio	Ru	44	101,07(2)
Rutherfórdio	Rf	104	261,11
Samário	Sm	62	150,36(3)
Seabórgio	Sg	106	263,12
Selênio	Se	34	78,96(3)
Silício	Si	14	28,0855(3)
Sódio	Na	11	22,989770(2)
Tálio	Tl	81	204,3833(2)
Tântalo	Ta	73	180,9479(1)
Tecnécio	Tc	43	[98]
Telúrio	Te	52	127,60(3)
Térbio	Tb	65	158,92534(2)
Titânio	Ti	22	47,867(1)
Tório	Th	90	232,0381(1)
Túlio	Tm	69	168,93421(2)
Tungstênio	W	74	183,84(1)
Urânio	U	92	238,0289(1)
Vanádio	V	23	50,9415(1)
Xenônio	Xe	54	131,29(2)
Zinco	Zn	30	65,39(2)
Zircônio	Zr	40	91,224(2)
Ununílio	Uun	110	[269]
Ununúnio	Uuu	111	[272]

*Os valores foram obtidos da página da IUPAC na Internet http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/AtWt/. Os números entre parênteses indicam a incerteza no último dígito das massas atômicas. Os valores entre colchetes, por exemplo [209], indicam o número de massa do isótopo de vida mais longa para o elemento. Três de tais elementos (Th, Pa e U) têm a composição isotópica terrestre característica e, para esses elementos, é tabulada uma massa atômica. Para uma discussão detalhada sobre os valores dessa tabela, veja *Pure Appl. Chem.*, 1996, *68*, 2339.

CONSTANTES FÍSICAS IMPORTANTES

Biblioteca Central/UEPB

Constante	Símbolo	Valor
Velocidade da luz (no vácuo)	c	$2{,}99792 \times 10^{8}\ ms^{-2}$
Constante de Planck	h	$6{,}62608 \times 10^{-34}\ J\ s$
Número de Avogadro	N	$6{,}022137 \times 10^{23}$ partículas mol^{-1}
Constante de Faraday	F	$96485{,}31\ C\ mol^{-1}$
Constante dos Gases Ideais	R	$8{,}31451 \times J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ $0{,}0820578\ L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1{,}38066 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$
Massa de repouso do elétron	m_e	$9{,}10939 \times 10^{-31}\ kg$
Carga eletrônica	e	$-1{,}602177 \times 10^{-19}\ C$

FATORES DE CONVERSÃO DE ENERGIA

	Joules	Ergs	Calorias	Litro Atmosfera	Elétron-volts
1 joule =	1	10^{7}	$2{,}3901 \times 10^{-1}$	$9{,}8692 \times 10^{-3}$	6.2415×10^{18}
1 erg =	10^{-7}	1	$2{,}3901 \times 10^{-8}$	$9{,}8692 \times 10^{-10}$	6.2415×10^{11}
1 caloria =	4,1840	$4{,}1840 \times 10^{7}$	1	$4{,}1293 \times 10^{-2}$	$2{,}6114 \times 10^{19}$
1 litro atmosfera =	$1{,}0133 \times 10^{2}$	$1{,}0133 \times 10^{9}$	24,217	1	6.3242×10^{20}
1 elétron-volt =	$1{,}6022 \times 10^{-19}$	$1{,}6022 \times 10^{-12}$	$3{,}8293 \times 10^{-20}$	$1{,}5812 \times 10^{-21}$	1

BIBLIOTECA CENTRAL/UEPB
REG: 08-16328
DATA: 09/12/08
COMPRA: DOAÇÃO
FORNEC.:
PREÇO:

S628p Skoog, Douglas A.
Princípios de análise instrumental / Douglas A. Skoog, F. James Holler e Timothy A. Nieman; trad. Ignez Caracelli ...[et al.]. – 5.ed. – Porto Alegre : Bookman, 2002.

ISBN 978-85-7307-976-0

1. Química – Análise instrumental. I. Holler, F. James. II. Nieman, Timothy A. III. Título.

CDU 542. 1/543.92

Catalogação na publicação: Mônica Ballejo Canto – CRB 10/1023

Biblioteca Central/UEPB

Douglas A. Skoog
Stanford University
F. James Holler
University of Kentucky
Timothy A. Nieman
University of Illinois em Urbana-Champaign

Princípios de ANÁLISE INSTRUMENTAL

5ª Edição

Tradução:
Profa. Dra. Ignez Caracelli (LaCrEMM – DQ – UFSCar)
Prof. Dr. Paulo Celso Isolani (IQ – USP)
Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos (IQSC – USP)
Profa. Dra. Regina Helena Porto Francisco (IQSC – USP)

Coordenação
Profa. Dra. Ignez Caracelli
&
Prof. Dr. Julio Zukerman-Schpector
(LaCrEMM – DQ – UFSCar)

Consultoria, supervisão e revisão técnica desta edição:
Dr. Celio Pasquini
Professor do Instituto de Química da UNICAMP

Reimpressão 2008

Editora Oficial da
SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

2002

Obra originalmente publicada sob o título
Principles of Instrumental Analysis, fifth edition
© 1998, 1992, 1985, 1980, 1971, Harcourt, Inc.
Translation Copyright 2002 by Bookman® Cia Editora, a division of Artmed® Editora S.A. All rights reserved.

ISBN 0-03-002078-6

Capa: *Mário Röhnelt*

Preparação do original: *Denise Weber Nowaczyk*

Supervisão editorial: *Arysinha Jacques Affonso*

Editoração eletrônica: *Laser House*

Reservados todos os direitos de publicação em língua portuguesa à
ARTMED® EDITORA S.A.
(BOOKMAN® COMPANHIA EDITORA é uma divisão da ARTMED® EDITORA S.A.)
Av. Jerônimo de Ornelas, 670 – Santana
90040-340 Porto Alegre RS
Fone (51) 3027-7000 Fax (51) 3027-7070

É proibida a duplicação ou reprodução deste volume, no todo ou em parte, sob quaisquer formas ou por quaisquer meios (eletrônico, mecânico, gravação, fotocópia, distribuição na Web e outros), sem permissão expressa da Editora.

SÃO PAULO
Av. Angélica, 1091 – Higienópolis
01227-100 São Paulo SP
Fone (11) 3665-1100 Fax (11) 3667-1333

SAC 0800 703-3444

IMPRESSO NO BRASIL
PRINTED IN BRAZIL

Prefácio

Pesquisadores da área da física, química, biologia e engenharia dispõem de um impressionante conjunto de poderosas e elegantes ferramentas para reunir informação qualitativa e quantitativa sobre a composição e estrutura da matéria. Estudantes de química, bioquímica, física, geologia, ciências relacionadas à saúde, engenharias e ciências ambientais devem desenvolver o conhecimento sobre essas ferramentas e como elas podem ser usadas para resolver problemas analíticos. É para esses estudantes que este livro é dirigido.

Acreditamos que a escolha correta e eficiente dos instrumentos analíticos modernos requer um conhecimento dos princípios fundamentais da operação desses dispositivos de medida. Apenas quando o analista-estudante atinge tal nível de compreensão a escolha dentre os muitos meios alternativos de resolver um problema analítico pode ser feita razoavelmente; somente então poderá estar livre das armadilhas que acompanham as medidas físicas, e estará atento às limitações da sensibilidade, precisão e exatidão da medida instrumental. Com esses pensamentos em mente, nosso objetivo é que este livro possa contribuir para dar ao estudante uma introdução aos princípios dos métodos de análise espectroscópicos, eletrométricos e cromatográficos. Com o estudo cuidadoso de todo este texto, o estudante irá descobrir os tipos de instrumentos atualmente disponíveis, bem como suas vantagens e limitações.

ORGANIZAÇÃO DA QUINTA EDIÇÃO

Os usuários das edições passadas encontrarão esta edição organizada de modo um pouco diferente das anteriores. Depois de um breve capítulo introdutório, que agora inclui a seção sobre calibração, este livro está dividido em seis grandes seções:

- A Seção I compreende quatro capítulos sobre fundamentos de circuitos eletrônicos, amplificadores operacionais, eletrônica digital e computadores, sinais, ruídos, técnicas para melhora do sinal e figuras de mérito.
- A Seção II compreende sete capítulos voltados aos vários ramos da espectroscopia atômica, incluindo absorção óptica, emissão atômica e espectrometria óptica de fluorescência, espectrometria de massa atômica e espectrometria de raios X.
- A Seção III trata da espectroscopia molecular em nove capítulos, incluindo absorção óptica, emissão, luminescência, infravermelho, Raman, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massa. Esta seção finaliza com um capítulo que apresenta técnicas microscópicas e espectroscópicas para a caracterização de superfícies.
- A Seção IV contém quatro capítulos sobre técnicas de química eletroanalítica, incluindo potenciometria, coulometria e voltametria.
- A Seção V consiste de cinco capítulos que apresentam vários tipos de cromatografia e de eletroforese.
- A Seção VI consiste de três capítulos que abordam uma miscelânea de técnicas instrumentais dedicadas à solução de problemas analíticos, que incluem métodos térmicos, radioquímicos e automatizados.

Desde a primeira edição em 1971, o campo da análise instrumental tem crescido tanto e de modo tão diverso que tornou-se impossível abordar todas as técnicas instrumentais modernas para a análise química em cursos de um e até mesmo dois semestres. Além disso, os professores têm opiniões diferentes sobre quais métodos deveriam ser discutidos e quais deveriam ser omitidos. Por esta razão, incluímos neste texto mais material do que o que pode ser coberto em um único curso de análise instrumental; entretanto, organizamos o material de tal modo que os professores possam pinçar e escolher tópicos para serem estudados. Assim como na quarta edição, capítulos introdutórios sobre espectroscopia óptica, química eletroanalítica e cromatografia, precedem os capítulos que tratam de métodos específicos de cada tipo. Depois que os estudantes já dominam esse material introdutório, qualquer um dos capítulos seguintes pode ser escolhido em qualquer ordem.

NOVIDADES NA QUINTA EDIÇÃO

- Um capítulo sobre eletroforese capilar (Capítulo 30).
- Um capítulo voltado à cromatografia e extração em fluido supercrítico (Capítulo 29).
- Um capítulo tratando a espectrometria de massa (Capítulo 11).
- Uma adição ao capítulo sobre caracterização de superfícies que aborda varredura por tunelamento e microscopia de força atômica (Capítulo 21).
- Uma seção muito maior e reorganizada que trata de métodos de atomização em espectrometria atômica (Capítulo 8).
- Uma descrição do efeito piezoelétrico e da microbalança de cristal de quartzo (Capítulo 1).
- Uma introdução aos conceitos sobre domínios de dados (Capítulo 1).
- Uma discussão revisada e atualizada sobre a equação de van Deemter (Capítulo 26).
- Uma nova seção sobre imagens por ressonância magnética (Capítulo 19).
- Uma discussão sobre alguns *softwares* aplicativos que são úteis para o analista (Capítulo 4).
- Tabelas revisadas e atualizadas de dados físico-químicos (Apêndice 3 e folhas finais).
- Uma lista de acrônimos que são encontrados na química analítica (Apêndice 5).

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer as contribuições significativas dos seguintes colegas que leram partes deste manuscrito e fizeram inúmeras sugestões e correções:

Jennifer Brodbelt, The University of Texas, Austin
Christie G. Enke, University of New Mexico
Peter W. Faguy, University of Louisville
Thomas Gennett, Rochester Institute of Technology
James R. Kincaid, Marquette University
Robert W. Kiser, University of Kentucky
Robert J. Morris, Ball State University
James E. O'Reilly, University of Kentucky
Alexander Scheeline, University of Illinois em Urbana-Champaign
Stanford L. Smith, University of Kentucky
John Walters, St. Olaf College
Kathryn Williams, University of Florida
Steven W. Yates, University of Kentucky

Uma vez mais, nossa equipe foi incrivelmente beneficiada com nossa associação à supervisão técnica da bibliotecária, Sra. Maggie Johnson, chefe da Biblioteca de Química e Física da University of Kentucky. Ela nos auxiliou na realização de muitas tarefas na produção deste texto, incluindo verificação e busca de referências e informação de suporte para muitos dos capítulos. Somos gratos por sua competência, entusiasmo e bom humor.

Muitos fabricantes de instrumentação analítica e outros produtos e serviços relacionados com a química analítica contribuíram, fornecendo diagramas, notas sobre aplicações e fotos de seus produtos. Somos especialmente gratos às empresas Perkin-Elmer Corporation, Nicolet Corporation, Bioanalytical Systems e Mettler Instruments por fornecerem fotos para as aberturas das seções, bem como à Galactic Industries, Inc. e Mathsoft, Inc. por tornarem seus *softwares* disponíveis para que pudessem ser usados na produção de várias figuras. Os autores também estão em débito com John T. Foley do Departamento de Física e Astronomia da Mississippi State University pelas imagens digitais que serviram como base para a capa deste livro.

Os autores gostariam de salientar que algumas partes deste texto aparecem em outros dois livros de co-autoria de dois autores deste e o Professor Donald M. West da San Jose State University.[1] A superposição principal ocorre nos capítulos sobre eletroquímica e, em menor extensão, nos capítulos sobre espectroscopia ultravioleta e visível, espectroscopia atômica e cromatografia líquida e gasosa. Agradecemos as contribuições do Professor West para esses capítulos e portanto para esta nova edição; somos especialmente gratos a ele por preparar o magnífico índice deste volume e contribuir com muitos comentários e sugestões valiosas durante o curso deste projeto.

Também gostaríamos de agradecer a várias pessoas no Saunders College Publishing por sua gentil assistência para que pudéssemos completar este projeto sob circunstâncias difíceis. Entre estas pessoas, estão o editor do projeto Frank Messina, que travou uma luta diária com os muitos detalhes da produção deste livro, o editor associado Marc Sherman, a diretora de arte Lisa Caro e a gerente de produção Charlene Catlett Squibb. Finalmente, queremos expressar nossa gratidão ao nosso editor John Vondeling, cuja paciência e compreensão são excedidas somente por seu talento em motivar os autores.

Douglas A. Skoog, Stanford University
F. James Holler, University of Kentucky
Timothy A. Nieman, University of Illinois em Urbana-Champaign

[1] D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7a. ed., Philadelphia: Saunders College Publishing, 1996; e *Analytical Chemistry: An Introduction*, 6a. ed., Philadelphia: Saunders College Publishing, 1994.

Dedicatória

Enquanto este livro estava sendo impresso, nosso amigo, colega e co-autor Timothy A. Nieman, da University of Illinois em Urbana-Champaign, faleceu após um longo período em que esteve enfermo. Foi uma grande perda para sua família, seus amigos e a futura geração de estudantes de química que poderiam ter se beneficiado de sua incrível habilidade como professor, autor, pesquisador, mentor e químico. Dedicamos esta quinta edição de Princípios de Análise Instrumental a Tim. Sentiremos falta de seu espírito de liderança, sabedoria, conselhos e amizade.

Douglas A. Skoog
F. James Holler

Sumário Resumido

Prova 18/03 cap. 1, 6, 7, 8, 10

CAPÍTULO 1 Introdução 17

Seção I

Medidas Básicas 33

CAPÍTULO 2 Circuitos Elétricos e Seus Componentes *34*
CAPÍTULO 3 Amplificadores Operacionais em Instrumentação Química *61*
CAPÍTULO 4 Eletrônica Digital e Microcomputadores *78*
CAPÍTULO 5 Sinais e Ruído *100*

Seção II

Espectroscopia Atômica 115

CAPÍTULO 6 Introdução aos Métodos Espectrométricos *116*
CAPÍTULO 7 Componentes dos Instrumentos Ópticos *139*
CAPÍTULO 8 Introdução à Espectrometria Atômica Óptica *182*
CAPÍTULO 9 Espectrometria de Absorção Atômica e de Fluorescência Atômica *194*
CAPÍTULO 10 Espectrometria de Emissão Atômica *215*
CAPÍTULO 11 Espectrometria de Massa Atômica *235*
CAPÍTULO 12 Espectrometria Atômica de Raios X *252*

Seção III

Espectroscopia Molecular 275

CAPÍTULO 13 Introdução à Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível *276*
CAPÍTULO 14 Aplicações da Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível *300*
CAPÍTULO 15 Espectroscopia de Luminescência Molecular *322*
CAPÍTULO 16 Introdução à Espectrometria no Infravermelho *342*
CAPÍTULO 17 Aplicações da Espectrometria no Infravermelho *363*
CAPÍTULO 18 Espectroscopia Raman *385*
CAPÍTULO 19 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear *399*
CAPÍTULO 20 Espectrometria de Massa Molecular *445*
CAPÍTULO 21 Caracterização de Superfícies por Espectroscopia e Microscopia *476*

Seção IV

Química Eletroanalítica 501

CAPÍTULO 22 Introdução à Química Eletroanalítica *502*
CAPÍTULO 23 Potenciometria *526*
CAPÍTULO 24 Coulometria *552*
CAPÍTULO 25 Voltametria *566*

Seção V

Métodos de Separação 597

CAPÍTULO 26 Introdução às Separações Cromatográficas *598*
CAPÍTULO 27 Cromatografia Gasosa *620*
CAPÍTULO 28 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência *642*
CAPÍTULO 29 Cromatografia e Extração em Fluido Supercrítico *678*
CAPÍTULO 30 Eletroforese Capilar e Eletrocromatografia Capilar *687*

Seção VI

Miscelânea de Métodos 703

CAPÍTULO 31 Métodos Térmicos *704*
CAPÍTULO 32 Métodos Radioquímicos *714*
CAPÍTULO 33 Métodos de Análise Automatizados *730*

Apêndices A-I

APÊNDICE 1 Avaliação dos Dados Analíticos *749*
APÊNDICE 2 Coeficientes de Atividade *769*
APÊNDICE 3 Alguns Potenciais-Padrão e Potenciais Formais de Eletrodo *772*
APÊNDICE 4 Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções-Padrão de Alguns Elementos Comuns *775*
APÊNDICE 5 Acrônimos e Abreviações na Química Analítica *777*
Respostas aos Problemas Selecionados *787*
Índice *807*

Sumário

CAPÍTULO 1 Introdução *17*
1A Classificação dos Métodos Analíticos 17
1B Tipos de Métodos Instrumentais 18
1C Instrumentos para Análise 19
1D Seleção de um Método Analítico 25
1E Calibração de Métodos Instrumentais 29
1F Questões e Problemas 32

Seção I

Medidas Básicas 33

CAPÍTULO 2 Circuitos Elétricos e seus Componentes *34*
2A Circuitos de Corrente Contínua e Medidas 34
2B Circuitos de Corrente Alternada 39
2C Semicondutores e Dispositivos Semicondutores 48
2D Fontes de Energia e Reguladores 53
2E Dispositivos de Saída 55
2F Questões e Problemas 58

CAPÍTULO 3 Amplificadores Operacionais em Instrumentação Química *61*
3A Propriedades dos Amplificadores Operacionais 61
3B Circuitos Amplificadores Operacionais 62
3C Amplificação e Medida de Sinais de Transdutores 66
3D Aplicação de Amplificadores Operacionais ao Controle de Tensão e de Corrente 70
3E Aplicação de Amplificadores Operacionais em Operações Matemáticas 71
3F Aplicação de Amplificadores Operacionais em Chaveamento 73
3G Questões e Problemas 75

CAPÍTULO 4 Eletrônica Digital e Microcomputadores *78*
4A Sinais Analógicos e Digitais 79
4B Contagem e Aritmética com Números Binários 79
4C Componentes de Circuitos Digitais Básicos 81
4D Microprocessadores e Microcomputadores 87
4E Componentes de um Computador 88
4F Software Computacional 91
4G Aplicações dos Computadores 95
4H Redes de Computadores 97
4I Questões e Problemas 99

CAPÍTULO 5 Sinais e Ruído *100*
5A A Relação Sinal-Ruído 100
5B Fontes de Ruído em Análise Instrumental 101
5C Melhora da Relação Sinal-Ruído 103
5D Questões e Problemas 112

Seção II

Espectroscopia Atômica 115

CAPÍTULO 6 Introdução aos Métodos Espectrométricos *116*
6A Propriedades Gerais da Radiação Eletromagnética 116
6B Propriedades Ondulatórias da Radiação Eletromagnética 116
6C Propriedades Mecânico-Quânticas da Radiação 126
6D Aspectos Quantitativos das Medidas Espectroquímicas 135
6E Questões e Problemas 137

CAPÍTULO 7 Componentes dos Instrumentos Ópticos *139*
7A Características Gerais dos Instrumentos Ópticos 139
7B Fontes de Radiação 140
7C Seletores de Comprimento de Onda 149
7D Recipientes das Amostras 159
7E Transdutores de Radiação 159
7F Processadores de Sinal e Dispositivos de Saída 170
7G Fibras Ópticas 170
7H Tipos de Instrumentos Ópticos 173
7I Princípios das Medidas Ópticas com Transformada de Fourier 174
7J Questões e Problemas 180

CAPÍTULO 8 Introdução à Espectrometria Atômica Óptica *182*
8A Espectros Atômicos Ópticos 182
8B Métodos de Atomização 189
8C Métodos de Introdução de Amostras 189
8D Questões e Problemas 193

CAPÍTULO 9 Espectrometria de Absorção Atômica e de Fluorescência Atômica *194*
9A Técnicas de Atomização de Amostras 194
9B Instrumentação para Absorção Atômica 200
9C Interferências na Espectroscopia de Absorção Atômica 204
9D Técnicas Analíticas de Absorção Atômica 209
9E Espectroscopia de Fluorescência Atômica 210
9F Questões e Problemas 212

CAPÍTULO 10 Espectrometria de Emissão Atômica *215*
10A Espectroscopia de Emissão Baseada em Fontes de Plasma 216
10B Espectroscopia de Emissão Baseada em Fontes de Arco e Centelha 228
10C Outras Fontes para Espectroscopia de Emissão Óptica 232
10D Questões e Problemas 234

CAPÍTULO 11 Espectrometria de Massa Atômica *235*
11A Alguns Aspectos Gerais da Espectrometria de Massa 253
11B Espectrômetros de Massa 236
11C Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado 242
11D Espectrometria de Massa com Fonte de Centelha 248
11E Espectrometria de Massa por Descarga Luminosa 250
11F Análise Elementar de Superfície por Espectrometria de Massa 251
11G Questões e Problemas 251

CAPÍTULO 12 Espectrometria Atômica de Raios X *252*
12A Princípios Fundamentais 252
12B Componentes dos Instrumentos 258
12C Métodos de Fluorescência de Raios X 265
12D Métodos de Absorção de Raios X 270
12E Métodos de Difração de Raios X 271
12F A Microssonda Eletrônica 272
12G Questões e Problemas 273

Seção III

Espectroscopia Molecular 275

CAPÍTULO 13 Introdução à Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível *276*
13A Medida da Transmitância e Absorbância 276
13B Lei de Beer 277
13C Efeitos do Ruído Instrumental em Análises Espectrofotométricas 281
13D Instrumentação 286
13E Questões e Problemas 297

CAPÍTULO 14 Aplicações da Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível *300*
14A Magnitude de Absortividades Molares 300
14B Espécies Absorventes 300
14C Aplicações de Medidas de Absorção em Análise Qualitativa 309
14D Análise Quantitativa Por Medidas de Absorção 311
14E Titulações Fotométricas 315
14F Espectroscopia Fotoacústica 316
14G Questões e Problemas 319

CAPÍTULO 15 Espectrometria de Luminescência Molecular *322*
15A Teoria da Fluorescência e Fosforescência 323
15B Instrumentos para a Medida de Fluorescência e Fosforescência. 330
15C Aplicações e Métodos de Fotoluminescência 335
15D Quimiluminescência 337
15E Questões e Problemas 340

CAPÍTULO 16 Introdução à Espectrometria no Infravermelho *342*
16A Teoria da Espectrometria de Absorção no Infravermelho 343
16B Fontes e Transdutores para o Infravermelho 349
16C Instrumentos para o Infravermelho 352
16D Questões e Problemas 361

CAPÍTULO 17 Aplicações da Espectrometria no Infravermelho *363*
17A Espectrometria de Absorção no Infravermelho Médio 363
17B Espectrometria de Reflexão no Infravermelho Médio 375
17C Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho 377
17D Espectroscopia no Infravermelho Próximo 378
17E Espectroscopia no Infravermelho Distante 380
17F Espectroscopia de Emissão no Infravermelho 381
17G Microespectrometria no Infravermelho 382
17H Questões e Problemas 382

CAPÍTULO 18 Espectroscopia Raman *385*
18A Teoria da Espectroscopia Raman 385
18B Instrumentação 390
18C Aplicações da Espectroscopia Raman 393
18D Outros Tipos de Espectroscopia Raman 396
18E Questões e Problemas 398

CAPÍTULO 19 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear *399*
19A Teoria da Ressonância Magnética Nuclear 400
19B Efeitos do Ambiente nos Espectros de NMR 411
19C Espectrômetros de NMR 419
19D Aplicações da NMR de Próton 424
19E NMR de Carbono-13 429
19F Aplicação da NMR a Outros Núcleos 432
19G NMR Bidimensional com Transformada de Fourier 434
19H Imagens por Ressonância Magnética 434
19I Questões e Problemas 439

CAPÍTULO 20 Espectrometria de Massa Molecular *445*
20A Espectros de Massa Molecular 446
20B Fontes de Íons 446
20C Espectrômetros de Massa 456
20D Aplicações da Espectrometria de Massa Molecular 466
20E Aplicações Quantitativas da Espectrometria de Massa 473
20F Questões e Problemas 474

CAPÍTULO 21 Caracterização de Superfícies por Espectroscopia e Microscopia *476*
21A Introdução ao Estudo de Superfícies 476
21B Métodos Espectroscópicos para Superfícies 477
21C Microscopia Eletrônica 488
21D Microscópios de Sonda 492
21E Questões e Problemas 499

Seção IV

Química Eletroanalítica 501

CAPÍTULO 22 Introdução à Química Eletroanalítica *502*
22A Células Eletroquímicas 502
22B Potenciais em Células Eletroanalíticas 506
22C Potenciais de Eletrodos 508
22D Cálculo de Potenciais de Célula a partir de Potenciais de Eletrodos 516
22E Correntes em Células Eletroquímicas 518
22F Tipos de Métodos Eletroanalíticos 522
22G Questões e Problemas 523

CAPÍTULO 23 Potenciometria *526*
23A Eletrodos de Referência 526
23B Eletrodos Indicadores Metálicos 528
23C Eletrodos Indicadores de Membrana 530
23D Transístores Íon-Seletivos de Efeito de Campo (ISFET) 538
23E Sistemas de Eletrodos Seletivos a Moléculas 540
23F Instrumentos para Medida de Potenciais de Células Eletroquímicas 543
23G Medidas Potenciométricas Diretas 544
23H Titulações Potenciométricas 548
23I Questões e Problemas 549

CAPÍTULO 24 Coulometria *552*
24A Relações Corrente-Voltagem Durante uma Eletrólise 552
24B Uma Introdução aos Métodos Coulométricos de Análise 556
24C Coulometria Potenciostática 558
24D Titulações Coulométricas (Coulometria Amperostática) 560
24E Questões e Problemas 564

CAPÍTULO 25 Voltametria *566*
25A Sinais de Excitação em Voltametria 567
25B Instrumentação Para Voltametria 567
25C Voltametria Hidrodinâmica 571
25D Voltametria Cíclica 579
25E Polarografia 581
25F Métodos de Redissolução 590
25G Voltametria com Ultramicroeletrodos 592
25H Questões e Problemas 593

Seção V

Métodos de Separação 597

CAPÍTULO 26 Introdução às Separações Cromatográficas *598*
26A Descrição Geral da Cromatografia 598
26B Velocidade de Migração de Solutos 601
26C Alargamento da Zona e Eficiência da Coluna 603
26D Otimização da Eficiência da Coluna 608
26E Resumo das Relações Importantes na Cromatografia 614
26F Aplicações da Cromatografia 615
26G Questões e Problemas 618
CAPÍTULO 27 Cromatografia Gasosa *620*
27A Princípios da Cromatografia Gás-Líquido 620
27B Instrumentos para Cromatografia Gás-Líquido 621
27C Fases Estacionárias e Colunas para Cromatografia Gasosa 628
27D Aplicações da Cromatografia Gás-Líquido (GLC) 633
27E Cromatografia Gás-Sólido 637
27F Questões e Problemas 638

CAPÍTULO 28 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência *641*
28A O Escopo da HPLC 641
28B Eficiência da Coluna em Cromatografia Líquida 642
28C Equipamentos para Cromatografia Líquida 643
28D Cromatografia de Partição 653
28E Cromatografia de Adsorção 661
28F Cromatografia de Troca Iônica 663
28G Cromatografia de Exclusão por Tamanho 669
28H Cromatografia em Camada Delgada 672
28I Questões e Problemas 676

CAPÍTULO 29 Cromatografia e Extração em Fluido Supercrítico *678*
29A Propriedades de Fluidos Supercríticos 678
29B Cromatografia em Fluido Supercrítico (SFC) 679
29C Extração em Fluido Supercrítico (SFE) 682
29D Questões e Problemas 686

CAPÍTULO 30 Eletroforese Capilar e Eletrocromatografia Capilar *687*
30A Uma Visão Geral da Eletroforese 687
30B Eletroforese Capilar 688
30C Aplicações de Eletroforese Capilar 693
30D Eletrocromatografia Capilar (CEC) 700
30E Questões e Problemas 702

Seção VI

Miscelânea de Métodos 703

CAPÍTULO 31 Métodos Térmicos *704*
31A Métodos Termogravimétricos (TG) 704
31B Análise Térmica Diferencial (DTA) 706
31C Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 709
31D Questões e Problemas 713

CAPÍTULO 32 Métodos Radioquímicos *714*
32A Isótopos Radioativos 714
32B Instrumentação 720
32C Métodos de Ativação por Nêutrons 720
32D Métodos de Diluição Isotópica 725
32E Questões e Problemas 727

CAPÍTULO 33 Métodos de Análise Automatizados *730*
33A Uma Visão Geral sobre os Instrumentos Automáticos e a Instrumentação 730
33B Análise por Injeção em Fluxo (FIA) 732
33C Sistemas Automáticos Discretos 739
33D Análises Baseadas em Filmes com Multicamadas 744
33E Questões e Problemas 748

Apêndices

APÊNDICE 1 Avaliação dos Dados Analíticos *749*
APÊNDICE 2 Coeficientes de Atividade *769*
APÊNDICE 3 Alguns Potenciais-Padrão e Potenciais Formais de Eletrodo *772*
APÊNDICE 4 Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções-Padrão de Alguns Elementos Comuns *775*
APÊNDICE 5 Acrônimos e Abreviações na Química Analítica *777*

Respostas aos Problemas Selecionados *787*
Índice *807*

Capítulo

1

Introdução

A química analítica trata de métodos para a determinação da composição química de amostras. Um método qualitativo fornece informações sobre a identidade das espécies atômicas ou moleculares da matéria; um método quantitativo, em contraste, fornece informações numéricas, tais como as quantidades relativas de um ou mais destes componentes.

1A CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos geralmente são classificados como sendo *clássicos* ou *instrumentais*. Esta classificação é em grande parte histórica pois os métodos clássicos, às vezes chamados de *métodos de via úmida*, precederam por um século ou mais os métodos instrumentais.

1A-1 Métodos Clássicos

Nos primeiros anos da química, a maioria das análises eram realizadas por separação dos componentes de interesse (os *analitos*) de uma amostra empregando-se precipitação, extração ou destilação. Para análises qualitativas, os componentes separados eram tratados com determinados reagentes, o que resultava em produtos que podiam ser reconhecidos por suas cores, seus pontos de ebulição ou de fusão, suas solubilidades em uma série de solventes, seus odores, suas atividades ópticas ou seus índices de refração. Para análises quantitativas, a quantidade de analito era determinada por medidas *titulométricas* ou medidas *gravimétricas*. Nas medidas gravimétricas, a massa do analito ou de algum composto produzido a partir do analito era determinada. Nos procedimentos titulométricos, era medido o volume ou a massa de um reagente-padrão necessário para reagir completamente com o analito.

Os métodos clássicos de separação e determinação de analitos ainda se encontram em uso em muitos laboratórios. A sua aplicação em geral está, entretanto, diminuindo com o passar do tempo e com o advento de novos métodos instrumentais.

1A-2 Métodos Instrumentais

No início do século XX, os químicos começaram a explorar fenômenos distintos daqueles que tinham sido usados pelos métodos clássicos para resolver problemas analíticos. Assim, medidas das propriedades físicas dos analitos – tais como condutividade, potencial de eletrodo, emissão ou absorção da luz, razão massa/carga e fluorescência – começaram a ser usados para a análise quantitativa de uma variedade de analitos inorgânicos, orgânicos e bioquímicos. Além disso, técnicas eficientes de cromatografia e de eletroforese começaram a substituir a destilação, a extração e a precipitação na separação de componentes de misturas complexas anteriormente usadas para a determinação qualitativa ou quantitativa. Esses métodos mais modernos de separação e determinação de espécies químicas são conhecidos como *métodos instrumentais de análise*.

Muitos dos fenômenos em que os métodos instrumentais se baseiam são conhecidos há mais de um século. Sua aplicação pela maioria dos químicos, entretanto, demorou pela falta de uma instrumentação simples e confiável. Na verdade, o crescimento dos métodos instrumentais modernos acompanhou o desenvolvimento das indústrias eletrônica e da computação.

1B TIPOS DE MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Para esta discussão, é útil considerar as características físicas e químicas nas quais se apóiam as análises qualitativas e quantitativas. A Tabela 1-1 enumera a maioria das propriedades características que normalmente são usadas pela análise instrumental. A maioria das características listadas necessita de uma fonte de energia para estimular uma resposta mensurável a ser obtida do analito. Por exemplo, na emissão atômica, é necessário um aumento da temperatura do analito para primeiramente conseguir átomos do analito no estado gasoso para depois, então, excitá-los, levando-os assim a estados de maior energia. Os átomos no estado excitado emitem, então, radiação eletromagnética característica, que é a quantidade a ser medida por um instrumento. Fontes de energia para excitação podem ter a forma de uma variação térmica rápida, como no exemplo prévio, radiação eletromagnética de uma região selecionada do espectro, aplicação de uma das quantidades elétricas – voltagem, corrente ou carga – ou talvez formas mais sutis, de acordo com as características inerentes do próprio analito.

Observe que as seis primeiras entradas na Tabela 1-1 envolvem interações do analito com radiação eletromagnética. Na primeira propriedade, a energia radiante é produzida pelo analito. As outras cinco propriedades envolvem alterações produzidas pela interação da radiação eletromagnética com o analito. Em seguida, aparecem quatro propriedades elétricas. Finalmente, quatro propriedades mistas estão agrupadas: razão massa/carga, velocidade de reação, características térmicas e radioatividade.

A segunda coluna na Tabela 1-1 lista os nomes dos métodos instrumentais que fazem uso das várias propriedades físicas e químicas. Fique certo de que nem sempre é fácil selecionar um método ótimo entre as técnicas instrumentais disponíveis e suas técnicas clássicas correlatas. Algumas técnicas instrumentais são mais sensíveis que as técnicas clássicas, mas outras não o são. Com certas combinações de elementos ou compostos, um método instrumental pode ser mais seletivo; com outras, uma abordagem gravimétrica ou volumétrica pode sofrer menor interferência. Generalizações sobre as vantagens dos diversos métodos disponíveis, com base na precisão, conveniência ou no tempo dispendido são igualmente difíceis de avaliar. Também não é necessariamente verdade que os procedimentos instrumentais são mais sofisticados ou mais caros; de fato, uma balança analítica eletrônica usada para determinações gravimétricas é um instrumento mais complexo e refinado do que alguns daqueles utilizados por outros métodos listados na Tabela 1-1.

Como observado anteriormente, além dos métodos listados na segunda coluna da Tabela 1-1, há um grupo de procedimentos instrumentais que são usados para separação e resolução de compostos estreitamente relacionados. A maioria desses procedimentos está ligada à cromatografia ou à eletroforese. Uma das propriedades características listadas na Tabela 1-1 é normalmente empregada para completar a análise que segue as separações cromatográficas. Assim, por exemplo, condutividade térmica, absorção de radiação ultravioleta e infravermelha, índice de refração e condutância elétrica têm sido usadas para este propósito.

Este texto trata dos princípios, das aplicações e das características de eficiência e desempenho dos métodos instrumentais listados na Tabela 1-1, bem como dos procedimentos de separação cromatográficos e eletroforéticos. Não se dedica espaço aqui para tratar dos métodos clássicos, presumindo que o leitor dever ter se deparado com essas técnicas em seus estudos anteriores.

TABELA 1-1 Propriedades Físicas e Químicas Empregadas em Métodos Instrumentais

Propriedades Características	Métodos Instrumentais
Emissão da radiação	Espectroscopia de emissão (raios X, UV, visível, elétrons, Auger); fluorescência, fosforescência e luminescência (raios X, UV e visível)
Absorção da radiação	Espectrofotometria e fotometria (raios X, UV, visível, IR); espectroscopia fotoacústica; espectroscopias de ressonância magnética nuclear e de ressonância de spin eletrônico
Espalhamento da radiação	Turbidimetria; nefelometria; espectroscopia Raman
Refração da radiação	Refratometria; interferometria
Difração da radiação	Métodos de difração de raios X e de elétrons
Rotação da radiação	Polarimetria; dispersão óptica rotatória; dicroísmo circular
Potencial elétrico	Potenciometria; cronopotenciometria
Carga elétrica	Coulometria
Corrente elétrica	Amperometria; polarografia
Resistência elétrica	Condutimetria
Massa	Gravimetria (microbalança de cristal de quartzo)
Relação massa/carga	Espectrometria de massa
Velocidade da reação	Métodos cinéticos
Características térmicas	Gravimetria e titulometria térmica; calorimetria diferencial exploratória; análise térmica diferencial e métodos de condutimetria térmica
Radioatividade	Métodos de ativação e diluição de isótopos

1C INSTRUMENTOS PARA ANÁLISE

Um instrumento para análise química converte a informação armazenada nas características físicas ou químicas do analito em um tipo de informação que pode ser manipulada e interpretada pelo homem. Então, um instrumento analítico pode ser visto como um dispositivo de comunicação entre o sistema em estudo e o investigador. Para conseguir a informação desejada do analito, é necessário fornecer um estímulo, que comumente tem a forma de energia eletromagnética, elétrica, mecânica ou nuclear, conforme está ilustrado na Figura 1-1. O estímulo obtém uma resposta do sistema em estudo, cujas natureza e intensidade são governadas pelas leis fundamentais da física e da química. A informação obtida está associada ao fenômeno que resulta da interação do estímulo com o analito. Um exemplo familiar é a passagem de um feixe de luz visível de uma faixa estreita de comprimento de onda através de uma amostra para medir o quanto foi absorvido pelo analito. A intensidade da luz é determinada antes e depois de sua interação com a amostra, e a razão entre estas intensidades fornece uma medida da concentração do analito.

Geralmente, instrumentos para análise química compreendem apenas uns poucos componentes básicos, alguns dos quais estão listados na Tabela 1-2. Para entender as relações entre esses componentes e o fluxo de informações obtidas a partir das características do analito através dos componentes, convertidas em saída gráfica ou numérica pelo instrumento, é instrutivo explorar o conceito de *domínios de dados.*

1C-1 Domínios de Dados

O processo de medida é auxiliado por uma variedade ampla de dispositivos que convertem a informação de uma forma à outra. Para poder investigar como os instrumentos operam, é importante compreender o modo no qual a informação está *codificada,* ou como é transformada de um sistema de informação para outro, com característica de *sinais elétricos* – ou seja, como voltagem, corrente, carga ou variações dessas grandezas. Os vários modos de codificar a informação eletricamente são denominados *domínios de dados.* Um esquema de classificação foi desenvolvido, fundamentado neste conceito, que simplifica enormemente a análise dos sistemas instrumentais e promove a compreensão dos processos de medidas.[1] Conforme está mostrado no mapa de domínios de dados da Figura 1-2, pode-se estabelecer uma classificação geral para os domínios de dados em *domínios não-elétricos* e *domínios elétricos.*

Figura 1-1 Diagrama de blocos mostrando uma visão geral de uma medida instrumental.

1C-2 Domínios Não-elétricos

O processo de medida começa e termina em domínios não-elétricos. As características físicas e químicas que são de interesse em um experimento particular residem nestes domínios de dados. Entre essas características, estão comprimento, densidade, composição química, intensidade da luz, pressão e outras listadas na primeira coluna da Tabela 1-1.

É possível realizar uma medida inteiramente em domínios não-elétricos. Por exemplo, a determinação da massa de um objeto usando uma balança mecânica de dois braços iguais envolve a comparação da massa do objeto, que está colocada em um prato da balança, com uma massa-padrão colocada no outro prato. A informação que representa a massa do objeto em unidades-padrão é codificada diretamente pelo pesquisador, que fornece a informação assumindo que as massas resultam em um número. Em outras balanças mecânicas, a força gravitacional sobre a massa é amplificada mecanicamente, fazendo um dos braços da balança mais longo que o outro, aumentando desta forma a resolução da medida.

A determinação das dimensões lineares de um objeto com uma régua e a medida de volume de uma amostra líquida com um cilindro graduado são outros exemplos de medidas realizadas exclusivamente em domínios não-elétricos. Tais medidas freqüentemente estão associadas com métodos analíticos clássicos. O advento de processadores eletrônicos de sinais, transdutores sensíveis e dispositivos de leitura de saída baratos levou ao desenvolvimento de um grande número de instrumentos eletrônicos, nos quais a informação adquirida de domínios não-elétricos é processada em domínios elétricos e, finalmente, apresentada novamente em domínios não-elétricos. Os dispositivos eletrônicos processam a informação e a transformam de um domínio a outro de modo análogo à multiplicação da massa em balanças mecânicas de braços desiguais. Como conseqüência da disponibilidade desses dispositivos eletrônicos e de seu processamento rápido e sofisticado da informação, instrumentos que dependem exclusivamente de transferência de informação não-elétrica estão tornando-se rapidamente relíquias do passado. Entretanto, a informação que buscamos começa nas propriedades do analito e termina em um número, sendo ambos parte de domínios não-elétricos. O objetivo final em todas as medidas é que o resultado numérico obtido se-

[1] C. G. Enke, *Anal. Chem.*, 1971, *43*, 69A.

TABELA 1-2 Alguns Exemplos de Componentes Instrumentais

Instrumento	Fonte de Energia (estímulo)	Informação Analítica	Transdutor de Entrada	Domínio de Dados da Informação vinda do Transdutor	Processador da Informação	Dispositivo de Leitura de Saída
Fotômetro	Lâmpada de tungstênio, filtro de vidro	Feixe de luz atenuado	Fotocélula	Corrente elétrica	Escala	Medidor de corrente
Espectrômetro de emissão atômica	Chama	Radiação UV ou visível	Válvula fotomultiplicadora	Potencial elétrico	Amplificador, demodulador, monocromador modulador	Registrador gráfico
Coulômetro	Fonte CC	Corrente da célula	Eletrodos	Corrente elétrica	Amplificador	Registrador gráfico
pHmetro	Amostra/ eletrodo de vidro	Atividade do íon hidrogênio	Eletrodos vidro-calomelano	Potencial elétrico	Amplificador, digitalizador	Unidade digital
Difratômetro de pó de raios X	Tubo de raios X, amostra	Radiação difratada	Filme fotográfico	Imagem latente	Revelador químico	Manchas negras sobre um filme
Comparador de cores	Luz do sol	Cor	Olho	Sinal no nervo óptico	Cérebro	Resposta visual à cor

ja, de alguma maneira, proporcional a alguma propriedade física ou química relevante do analito.

1C-3 Domínios Elétricos

Os modos de codificar informação como quantidades elétricas podem ser divididos em *domínios analógicos*, *domínios de tempo* e *domínios digitais*, conforme está ilustrado na metade inferior do mapa circular na Figura 1-2. Observe que o domínio digital abarca três domínios elétricos e um domínio não-elétrico, pois os números apresentados em qualquer tipo de *display* expressam informação digital e podem também ser codificados eletricamente.

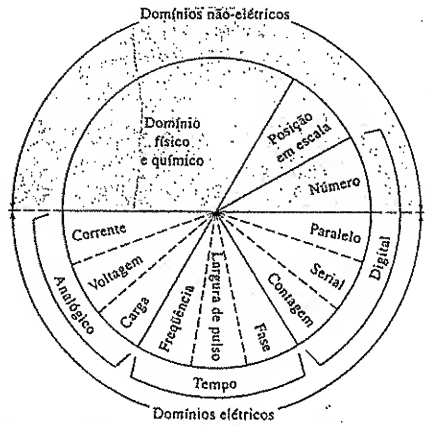


Figura 1-2 Mapa dos domínios de dados. A metade superior do mapa (sombreada) compreende os domínios não-elétricos. A metade inferior do mapa é constituída de domínios elétricos. Observe que o domínio digital abarca ambos os domínios elétricos e não-elétricos.

Qualquer processo de medida pode ser representado como uma série de *conversões entre domínios*. Por exemplo, a Figura 1-3 ilustra a medida da intensidade da fluorescência molecular de uma amostra de água tônica que contém traços de quinino e, de modo geral, algumas das conversões do domínio de dados que são necessárias para se obter um número que expresse a intensidade. A intensidade da fluorescência é significativa neste contexto pois é proporcional à concentração de quinino na água tônica, que, em última instância, é a informação desejada. A informação se origina na solução de água tônica na forma de concentração de quinino. Esta informação é extraída da amostra pela aplicação de um estímulo na forma de energia eletromagnética oriunda do *laser* mostrado na Figura 1-3. A radiação interage com as moléculas de quinino na água tônica para produzir emissão fluorescente do quinino em uma região característica do espectro, com intensidade proporcional à sua concentração. A radiação, e assim a informação, que não está relacionada com a concentração do quinino é removida do feixe de luz por um filtro óptico, como mostrado na Figura 1-3a. A intensidade da emissão de fluorescência, que pertence ao domínio não-elétrico, é codificada em um domínio elétrico por um tipo de dispositivo chamado *transdutor de entrada*. O tipo particular de transdutor usado nesse experimento é um fototransdutor, do qual há vários tipos e alguns deles serão tratados no Capítulo 7. Neste exemplo, o transdutor de entrada converte a fluorescência da água tônica em uma corrente elétrica I, proporcional à intensidade da radiação. A relação matemática entre a saída elétrica e a potência de radiação de entrada que incide sobre sua superfície é chamada de *função de transferência* do transdutor.

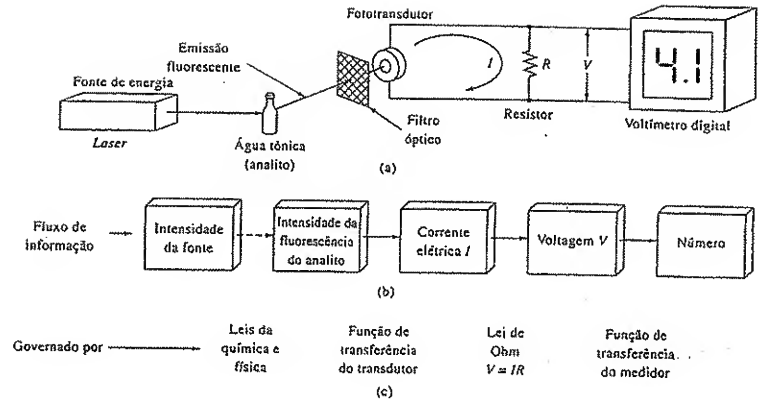


Figura 1-3 Diagrama de blocos de um fluorímetro mostrando (a) um diagrama geral do instrumento, (b) uma representação esquemática do fluxo de informação através dos vários domínios de dados no instrumento e (c) as regras que governam as transformações do domínio de dados durante o processo de medida.

A corrente do fototransdutor passa então por um resistor R que, de acordo com a lei de Ohm, produz uma voltagem V que é proporcional a I, que, por sua vez, é proporcional à intensidade da fluorescência. Finalmente, V é medido por um voltímetro digital, do qual se obtém uma leitura de saída que é proporcional à concentração do quinino na amostra.

Voltímetros, *displays* alfanuméricos, motores elétricos, telas de computadores e muitos outros dispositivos que servem para converter dados de domínios elétricos para domínios não-elétricos são chamados de *transdutores de saída*. O voltímetro digital do fluorímetro da Figura 1-3a é um transdutor de saída mais complexo e converte a voltagem V em um número sobre um *display* de cristal líquido, de forma que possa ser lido e interpretado por um usuário do instrumento. Consideraremos os detalhes da natureza dos voltímetros digitais e de vários outros circuitos elétricos e sinais nos Capítulos 2 a 4.

Domínios Analógicos

A informação no *domínio analógico* está codificada como a *magnitude* ou *intensidade* de uma das grandezas elétricas – voltagem, corrente, carga ou potência. Essas grandezas são contínuas tanto em amplitude como no tempo, conforme mostrado para os sinais analógicos típicos da Figura 1-4. As magnitudes das quantidades analógicas podem ser medidas continuamente ou podem ser amostradas em pontos específicos no tempo ditados pelas necessidades de um experimento particular ou método instrumental, como será discutido no Capítulo 4. Embora os dados da Figura 1-4 estejam registrados em função do tempo, qualquer outra variável, como comprimento de onda, intensidade de campo magnético ou temperatura, poderia ser a variável independente apropriada para a circunstância. A correlação entre dois sinais analógicos que resultam de medidas de propriedades físicas ou químicas correspondentes é importante para uma ampla variedade de técnicas instrumentais, tais como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, a espectroscopia infravermelha e a análise térmica diferencial.

Os sinais analógicos são especialmente suscetíveis a ruídos elétricos que resultam de interações dentro dos circuitos de medida ou de outros dispositivos elétricos nas vizinhanças de um sistema de medida. Tais ruídos indesejáveis não estão relacionados com a informação de interesse, e métodos têm sido desenvolvidos com o intuito de minimizar os efeitos dessa informação não-desejada. Sinais, ruídos e otimização da resposta instrumental serão discutidos no Capítulo 5.

Domínios do Tempo

A informação é armazenada em domínios do tempo como uma relação temporal das flutuações do sinal, em vez das amplitudes do sinal. A Figura 1-5 ilustra três sinais diferentes no domínio do tempo registrados como uma quantidade analógica *versus* tempo. A linha horizontal tracejada representa um limiar arbitrário do sinal analógico que é usado para decidir se um sinal está acima (chamado de HI) ou

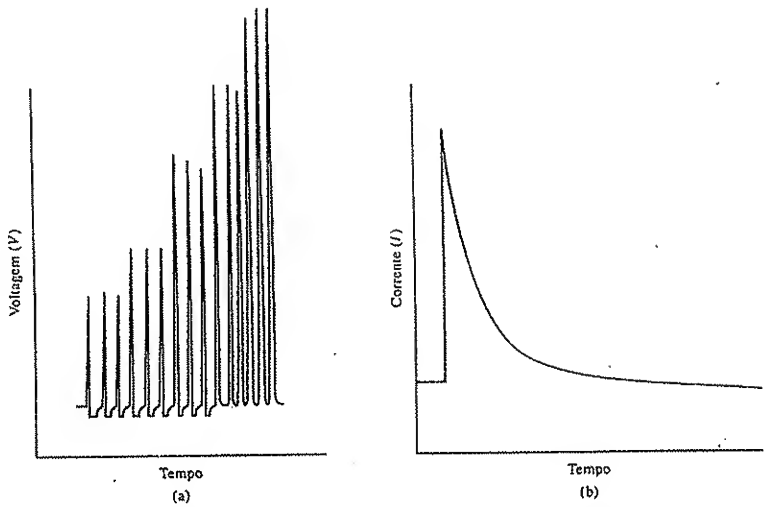


Figura 1-4 Sinais analógicos. (a) Resposta do instrumento de um sistema fotométrico de detecção de um experimento de análise por injeção em fluxo. Uma corrente de mistura reacional contendo $Fe(SCN)^{2+}$ vermelho flui passando por uma fonte de luz monocromática e um fototransdutor, que produz uma variação na voltagem conforme varia a concentração da amostra. (b) A corrente-resposta de uma fotomultiplicadora quando a luz proveniente de uma fonte pulsada incide sobre o fotocátodo do dispositivo.

abaixo (chamado de LO) do limiar. As relações de tempo entre as transições de um sinal que passa de HI a LO ou de LO a HI contêm a informação de interesse. Para instrumentos que produzem sinais periódicos, o número de ciclos do sinal por unidade de tempo é a *freqüência*, e o tempo necessário para completar para cada ciclo é o seu *período*. Dois exemplos de sistemas instrumentais que produzem informação codificada no domínio de freqüências são a espectroscopia Raman e a análise instrumental para ativação de nêutrons. Nesses métodos, a freqüência de chegada dos fótons a um detector está diretamente relacionada com a intensidade de emissão do analito, que é proporcional à sua concentração.

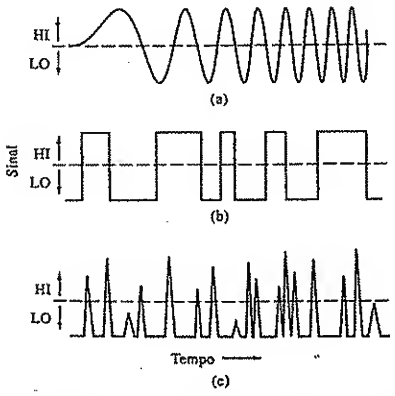


Figura 1-5 Sinais do domínio de tempo. As linhas tracejadas horizontais representam o limiar do sinal. Em cada caso, HI representa que o sinal está acima do limiar e LO, que está abaixo do limiar.

O tempo entre transições sucessivas de LO a HI é chamada de *período* e o tempo entre uma transição LO a HI e de HI a LO é chamada de *largura de pulso*. Dispositivos, tais como conversores de voltagem-freqüência e freqüência-voltagem, podem ser usados para converter sinais do domínio do tempo ao domínio analógico e vice-versa. Estes e outros *conversores de domínio de dados* serão discutidos nos Capítulos 3 e 4 como parte da nossa abordagem sobre dispositivos eletrônicos e serão mencionados em diversos contextos ao longo deste livro.

Domínios Digitais

Os dados estão codificados no *domínio digital* em um sistema de dois níveis. A informação pode estar representada por uma lâmpada elétrica, por um diodo emissor de luz, uma chave interruptora ou um nível de sinal lógico, apenas para citar alguns exemplos. A característica que esses dispositivos compartilham é que podem estar somente em um de

dois estados. Por exemplo, as lâmpadas e as chaves podem estar somente ligadas ou desligadas (ON ou OFF, respectivamente) e os níveis de sinais lógicos podem ser HI (acima do limiar) ou LO (abaixo do limiar). A definição do que seja ON e OFF para chaves e lâmpadas é entendida, mas, no caso de sinais elétricos, como no caso de sinais no domínio do tempo, um nível de sinal arbitrário precisa ser definido para que seja possível distinguir entre o que é HI e LO. Tal definição pode depender das condições de um experimento, ou pode depender das características dos dispositivos eletrônicos que estão sendo usados. Por exemplo, o sinal representado na Figura 1-5c é um trem de pulsos provenientes de um detector nuclear. A tarefa da medida aqui é a de contar pulsos durante um período determinado de tempo para obter uma medida da intensidade da radiação. A linha tracejada representa um nível de sinal tal que assegure que seu valor seja tão baixo de forma que não se percam pulsos, mas alto o suficiente para que sejam rejeitadas as flutuações de sinais que não estão relacionados com o fenômeno nuclear de interesse. Se o sinal cruza o limiar 14 vezes, como no caso da Figura 1-5c, então podemos estar seguros que ocorreram 14 eventos. Depois que os eventos tiverem sido contados, os dados são então codificados no domínio digital na forma do número 14. No Capítulo 4, exploraremos o significado de decisões eletrônicas HI-LO e a informação codificada no domínio digital.

Conforme sugerido pelos domínios de dados do mapa da Figura 1-2, o domínio digital engloba tanto os domínios elétricos como os não-elétricos. No exemplo acima citado, os eventos nucleares são acumulados usando-se um contador eletrônico e são apresentados em um *display* digital. Quando o pesquisador lê e interpreta o que aparece no *display*, o número que representa a quantidade medida está mais uma vez em um domínio não-elétrico. Cada dado acrescentado de HI-LO que representa um evento nuclear é um *bit** de informação, que é a unidade fundamental de informação no domínio digital. *Bits* de informação que são transmitidos através de um único canal eletrônico ou fio podem ser contados por um observador ou por um dispositivo eletrônico que esteja monitorando esse canal. Tal forma de obter dados acumulados se denomina *contagem de dados digitais*, o que aparece no mapa de domínio de dados da Figura 1-2. Por exemplo, o sinal na Figura 1-5a corresponde ao número $n = 8$ porque há oito ciclos completos no sinal. O sinal na Figura 1-5b corresponde a $n = 5$, e o sinal na Figura 1-5c corresponde a $n = 14$. Embora efetivo, este meio de transmissão de informação não é muito eficiente.

Um caminho muito mais eficiente para codificar a informação é usar números binários para representar dados numéricos e alfabéticos. Para entender como este tipo de codificação pode ser estabelecida, consideremos os sinais na Figura 1-6. A contagem de dados digitais do sinal na Figura 1-6a representa o número $n = 5$ como anteriormente. Vamos monitorar o sinal e contar o número de oscilações completas. O processo requer um período de tempo que é proporcional ao número de ciclos do sinal, ou, neste caso, cinco vezes o comprimento de um único intervalo de tempo, como indicado na Figura 1-6. Observe que os intervalos de tempo estão numerados consecutivamente, iniciando com o zero. Em um sistema de codificação binário, tal como o mostrado na Figura 1-6b, escolhemos um valor numérico para cada intervalo sucessivo de tempo. Por exemplo, o intervalo de tempo zero representa $2^0 = 1$, o primeiro intervalo de tempo representa $2^1 = 2$, o segundo intervalo de tempo representa $2^2 = 4$, e assim sucessivamente, como mostrado na Figura 1-6. Durante cada intervalo de tempo, precisamos decidir se o sinal é HI ou LO. Se o sinal é HI durante qualquer intervalo de tempo, então o valor correspondente àquele intervalo é somado ao total. Todos os intervalos que são LO não contribuem para o total.

*N. de T. *Bit* é a contração de *binary digit*. Representa um dígito (0 ou 1) de um número binário.

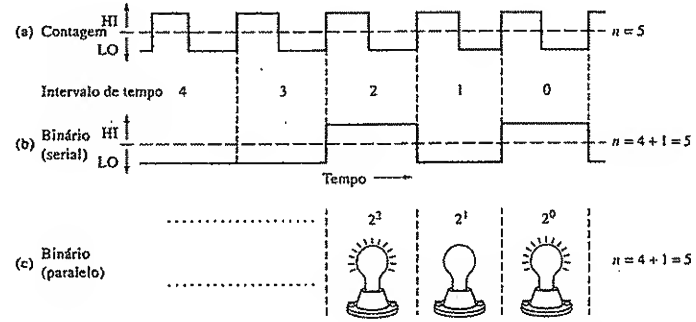


Figura 1-6 Diagrama que ilustra três tipos de dados digitais: (a) dados de contagem serial, (b) dados seriais em codificação binária e (c) dados binários paralelos. Nos três casos, os dados representam o número $n = 5$.

Na Figura 1-6b, o sinal é HI somente no intervalo 0 e no intervalo 2, de forma que o valor pode ser representado como $1 \times 2^0 + 0 \times 2^1 + 1 \times 2^2 = 5$. Então, no espaço de somente três intervalos de tempo, o número $n = 5$ foi determinado. No exemplo de contagem digital do sinal na Figura 1-6a, foram necessários cinco intervalos de tempo para determinar o mesmo número. Neste exemplo limitado, a série de dados de codificação binária foi quase duas vezes mais eficiente que a contagem de dados seriais. Um exemplo mais significativo pode ser encontrado na contagem de $n = 10$ oscilações similares àquelas da Figura 1-6a. Nos mesmos 10 intervalos de tempo, 10 *bits* de informação HI-LO no esquema da série de codificação binária possibilita a representação dos números binários de 0 a $2^{10} = 1.024$, ou 0000000000 a 1111111111. A melhora na eficiência é de 1.024/10, ou cerca de 100 vezes. Em outras palavras, a contagem serial requer 1.024 intervalos de tempo para representar o número 1.024, enquanto que o sistema de código binário requer somente 10 intervalos de tempo. Como resultado da eficiência dos sistemas de códigos binários, a maior parte da informação digital é codificada, transferida, processada ou decodificada em alguma forma binária.

Os dados representados por um código binário em uma linha de transmissão única são chamados de *dados seriais em codificação binária*, ou simplesmente *dados seriais*. Um exemplo comum da transmissão de dados seriais é o *modem** do computador, que é um dispositivo para a transmissão de dados, por telefone, entre computadores através de um único condutor (e o terra).

Um modo ainda mais eficiente para codificar dados no domínio digital pode ser visto no sinal da Figura 1-6c. Aqui, usamos três lâmpadas incandescentes para representar os três dígitos binários: $2^0 = 1$; $2^1 = 2$; and $2^2 = 4$. Entretanto, poderíamos usar chaves, fios, diodos emissores de luz ou quaisquer outros dispositivos eletrônicos para codificar a informação. Nesse sistema, ON = 1 e OFF = 0, de forma que nosso número está codificado conforme mostrado na Figura 1-6 com a primeira e a terceira lâmpadas que estão ON e a lâmpada do meio que está OFF, o que representamos como $4 + 0 + 1 = 5$. Esta estratégia é altamente eficiente porque toda a informação desejada é apresentada simultaneamente, assim como todos os dígitos na face do voltímetro digital na Figura 1-3a aparecem simultaneamente. Os dados apresentados dessa maneira são chamados de dados digitais *paralelos*. Os dados são transmitidos dentro de instrumentos analíticos e de computadores de forma paralela. Como esses dados percorrem distâncias relativamente curtas em tais dispositivos, é econômico e eficiente usar a transferência de informação paralela. Essa economia obtida para distâncias curtas contrasta com a situação na qual os dados são transportados por longas distâncias de um instrumento a outro ou de um computador a outro. Em tais casos, a comunicação deve ser feita serialmente, fazendo uso de *modems* ou de outros sistemas mais sofisticados ou mais rápidos para a transmissão de dados seriais. Consideraremos essas idéias mais detalhadamente no Capítulo 4.

*N. de T. *Modem* é a abreviação de modulador-demodulador; transforma dados digitais em analógicos e vice-versa.

1C-4 Detectores, Transdutores e Sensores

Os termos *detector*, *transdutor* e *sensor* são usados freqüentemente como sinônimos, mas existem algumas diferenças nos seus significados. O mais geral dos três, o *detector*, refere-se a um dispositivo mecânico, elétrico ou químico que identifica, registra ou indica uma alteração em uma das variáveis na sua vizinhança, tais como pressão, temperatura, carga elétrica, radiação eletromagnética, radiação nuclear, partículas ou moléculas. Esse termo tornou-se um termo genérico estendendo-se a instrumentos inteiros que freqüentemente são chamados de *detectores*. No contexto da análise instrumental, usaremos o termo *detector* com o sentido que acabamos de defini-lo, e usaremos *sistema de detecção* para nos referirmos ao conjunto inteiro que indica ou registra as quantidades físicas ou químicas. Um exemplo é o detector de UV (ultravioleta), freqüentemente usado para indicar e registrar a presença de analitos eluídos em cromatografia líquida.

O termo *transdutor* refere-se especificamente aos dispositivos que convertem informação de domínios não-elétricos em informação de domínios elétricos e vice-versa. Exemplos incluem fotodiodos, fotomultiplicadoras e outros fotodetectores eletrônicos que produzem corrente ou voltagem proporcional à potência radiante da radiação eletromagnética que incide sobre suas superfícies. Outros exemplos incluem transdutores de intensidade de campo magnético por efeito Hall, termistores e medidores de deformação. Como sugerido anteriormente, a relação matemática entre a saída elétrica e a entrada do tipo potência radiante, temperatura, força ou intensidade do campo magnético é chamada *função de transferência* do transdutor.

O termo *sensor* também tem sido muito empregado mas, neste texto, reservaremos o termo para a classe de dispositivos analíticos que são capazes de monitorar espécies químicas específicas de forma contínua e reversível. Há numerosos exemplos de sensores inclusos neste texto, tais como o eletrodo de vidro e outros eletrodos íon-seletivos, que serão tratados no Capítulo 23, o eletrodo de oxigênio de Clark, que está descrito no Capítulo 25, e outros optrodos, ou sensores de fibra óptica, que aparecem no Capítulo 7. Os sensores consistem de um transdutor acoplado com uma fase de reconhecimento quimicamente seletiva. Assim, por exemplo, optrodos consistem de um fototransdutor acoplado de uma fibra óptica recoberta, na extremidade oposta ao transdutor, com uma substância que responde especificamente a uma característica física ou química de um analito.

Um sensor que é especialmente interessante e instrutivo é a *microbalança de cristal de quartzo* (em inglês, *quartz crystal microbalance* – QCM). Este dispositivo está baseado nas características *piezoelétricas* do quartzo. Quando o quartzo é deformado mecanicamente, aparece como resposta um potencial elétrico através de sua superfície. Além disso, quando uma voltagem é aplicada através das faces de um cristal de quartzo, o cristal se deforma. Um cristal conectado a um circuito elétrico apropriado oscila a uma freqüência que é característica da massa e forma do cristal e que é surpreendentemente constante – desde que a massa do cristal seja constante. Esta propriedade de alguns materiais cristalinos é chamada de *efeito piezoelétrico*, no qual se fundamenta a microbalança de cristal de quartzo. Mais ainda, a freqüência característica constante do cristal de quartzo constitui a base dos relógios modernos de alta precisão, de bases de tempo, contadores, cronômetros e freqüencímetros, que, por sua vez, levam a muitos outros sistemas instrumentais analíticos exatos e precisos.

Se um cristal de quartzo for recoberto com um polímero que adsorve seletivamente certas moléculas, a massa do cristal de quartzo aumenta se as moléculas estiverem presentes e, como efeito, a freqüência ressonante do cristal de quartzo diminui. Quando as moléculas são desorvidas da superfície, o cristal retorna à sua freqüência original. A relação entre alteração da freqüência do cristal ΔF e a variação de massa do cristal ΔM é dada por

$$\Delta F = \frac{CF^2 \Delta M}{A}$$

onde M é a massa do cristal, A é a sua área superficial, F é a freqüência de oscilação do cristal e C é uma constante de proporcionalidade. A relação anterior indica que é possível medir pequenas variações na massa do cristal se a freqüência do cristal for medida precisamente. Por sua vez, é possível medir variações de uma parte em 10^7 na freqüência de maneira simples com uma instrumentação barata. O limite de detecção para um sensor piezoelétrico deste tipo está estimado em cerca de 1 pg, ou seja, 10^{-12} g. Esses sensores têm sido usados para detectar uma variedade de analitos em fase gasosa, incluindo formaldeídos, ácido clorídrico, sulfeto de hidrogênio e benzeno. Também têm sido propostos como sensores para agentes químicos bélicos, como gás mostarda e fosfogênio.

O sensor de massa piezoelétrico apresenta um excelente exemplo de um transdutor que converte uma propriedade do analito, massa no caso, a uma variação em uma quantidade elétrica, a freqüência ressonante do cristal. Este exemplo também ilustra a distinção entre um transdutor e um sensor. Na microbalança de cristal de quartzo, o transdutor é o cristal de quartzo e a fase secundária seletiva é o polímero de recobrimento. A combinação do transdutor e da fase seletiva constitui o sensor.

1C-5 Dispositivos de Saída

Um dispositivo de saída é um transdutor que converte informação de um domínio elétrico a um domínio que é compreensível a um observador humano. Usualmente, o sinal de saída do transdutor tem a forma de uma saída alfanumérica ou gráfica em um tubo de raios catódicos, uma série de números em um *display* digital, a posição de um ponteiro em uma escala métrica, ou ocasionalmente o enegrecimento de uma placa fotográfica, ou uma curva em um papel de um registrador. Em alguns casos, o dispositivo de saída pode ser preparado para fornecer a leitura da concentração do analito diretamente.

1C-6 Microprocessadores e Computadores em Instrumentos

A maioria dos instrumentos analíticos modernos contém ou está conectada a um ou mais dispositivos eletrônicos sofisticados e a conversores de domínios de dados, tais como amplificadores operacionais, circuitos integrados, conversores analógico-digital e digital-analógico, contadores, microprocessadores e computadores. Para que seja possível apreciar a capacidade e as limitações de tais instrumentos, é necessário que o cientista desenvolva ao menos uma compreensão qualitativa de como funcionam esses dispositivos e o que eles podem fazer. Os Capítulos 3 e 4 abordam brevemente esses tópicos importantes.

1D SELEÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO

A partir da coluna 2 da Tabela 1-1, fica evidente que o químico moderno dispõe de um enorme conjunto de ferramentas para realizar análises – tantas, na verdade, que a escolha entre elas é freqüentemente difícil. Nesta seção, descrevemos como tais escolhas são feitas.

1D-1 Definindo o Problema

Para selecionar um método analítico de forma inteligente, é essencial definir claramente a natureza do problema analítico. Tal definição requer respostas para as seguintes questões:

1. Que exatidão é necessária?
2. Qual é a quantidade de amostra disponível?
3. Qual é o intervalo de concentração do analito?
4. Que componentes da amostra causarão interferência?
5. Quais são as propriedades físicas e químicas da matriz da amostra?
6. Quantas amostras serão analisadas?

A resposta à questão 1 é de vital importância porque ela determina quanto tempo será necessário para realizar a análise. As questões 2 e 3 determinam quão sensível deve ser o método e a amplitude do intervalo de concentrações que deve ser usado. A resposta à questão 4 determina a seletividade requerida do método. As respostas à questão 5 são importantes porque alguns métodos analíticos apresentados na Tabela 1-1 são aplicáveis a soluções (comumente aquosas) do analito. Outros métodos são mais facilmente aplicáveis a amostras gasosas enquanto outros são mais apropriados à análise direta dos sólidos.

O número de amostras a serem analisadas (questão 6) é também uma consideração importante do ponto de vista econômico. Se o número for grande, quantidades consideráveis de tempo e dinheiro podem ser gastos em instrumentação, desenvolvimento do método e calibração. Além disso, se o número for grande, o método escolhido deverá reque-

rer um tempo mínimo do operador por amostra. Por outro lado, se o que se pretende é analisar apenas umas poucas amostras, um método mais simples mas que pode consumir mais tempo e que requeira pouco ou nenhum trabalho preliminar é freqüentemente a escolha adequada.

Com base nas respostas às seis questões prévias, um método pode ser escolhido, desde que as características de eficiência dos vários instrumentos apresentados na Tabela 1-1 sejam conhecidas.

1D-2 Características de Eficiência dos Instrumentos; Figuras de Mérito

A Tabela 1-3 lista os critérios de eficiência de instrumentos que podem ser usados para decidir se um determinado método instrumental é adequado na abordagem de um problema analítico. Essas características são expressas em termos numéricos que são denominadas *figuras de mérito*. As figuras de mérito nos permitem restringir a escolha a relativamente poucos instrumentos para um dado problema analítico. A seleção entre estes poucos instrumentos pode ser baseada em critérios de eficiência qualitativa listados na Tabela 1-4.

Nesta seção, definiremos cada uma das seis figuras de mérito listadas na Tabela 1-3. Essas figuras são então usadas através do restante do texto nas discussões sobre vários instrumentos e métodos instrumentais.

Precisão

Conforme está mostrado na Seção a1A, Apêndice 1, a precisão dos dados analíticos é o grau de concordância mútua entre os dados que foram obtidos do mesmo modo. A precisão fornece uma medida do erro aleatório, ou indeterminado, de uma análise. As figuras de mérito para a precisão incluem *desvio-padrão absoluto, desvio-padrão relativo, coeficiente de variação e variância.* Estes termos estão definidos na Tabela 1-5.

TABELA 1-3 Critérios Numéricos para a Seleção de Métodos Analíticos

Critério	Figura de Mérito
1. Precisão	Desvio-padrão absoluto, desvio-padrão relativo, coeficiente de variação, variança
2. Tendência	Erro sistemático absoluto, erro sistemático relativo
3. Sensibilidade	Sensibilidade de calibração, sensibilidade analítica
4. Limite de detecção	Branco mais três vezes o desvio-padrão do branco
5. Faixa de concentração	Limite de quantificação (LOQ) até concentração limite de linearidade (LOL)
6. Seletividade	Coeficiente de seletividade

TABELA 1-4 Outras Características a Serem Consideradas na Escolha do Método

1. Velocidade
2. Facilidade e conveniência
3. Habilidade requerida do operador
4. Custo e disponibilidade do equipamento
5. Custo por amostra

Tendência (Bias)

Conforme está mostrado na Seção a1A-2, Apêndice 1, a tendência fornece uma medida do erro sistemático, ou determinado, de um método analítico. A tendência é definida pela equação

$$\text{tendência} = \mu - x_v \qquad (1\text{-}1)$$

onde μ é a média da população para a concentração de um analito em uma amostra que tem uma concentração verdadeira igual a x_v. A determinação da tendência envolve a análise de um ou mais materiais-padrão de referência cuja concentração do analito é conhecida. As fontes de tais materiais estão incluídas nas referências 3 e 4 na Seção a1A-2 do Apêndice 1. Os resultados de tal análise poderão conter, entretanto, tanto erros sistemáticos como erros aleatórios. Mas, se um número suficiente de análises for realizado, o valor médio poderá ser determinado com um certo nível de confiança. Conforme está mostrado na Seção a1B-2, Apêndice 1, a média de 20 ou 30 análises repetidas pode normalmente ser considerada como uma boa estimativa da média da população μ na Equação 1-1. Qualquer diferença entre esta média e o valor conhecido da concentração do analito do material de referência padrão pode ser atribuído à tendência.

Se a realização de 20 repetições da análise sobre um padrão for impraticável, a provável presença ou ausência da tendência pode ser calculada como mostrado no Exemplo a1-7 no Apêndice 1.

TABELA 1-5 Figuras de Mérito para a Precisão de Métodos Analíticos

Termos	Definição*
Desvio-padrão absoluto, s	$s = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$
Desvio-padrão relativo (RSD)	$\text{RSD} = \dfrac{s}{\bar{x}}$
Desvio-padrão da média, s_m	$s_m = s/\sqrt{N}$
Coeficiente de variação, CV	$\text{CV} = \dfrac{s}{x} \times 100\%$
Variância	s^2

*x_i = valor numérico da i-ésima medida.

$\bar{x}$ = média de N medidas = $\dfrac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$

Normalmente, no desenvolvimento de um método analítico, todo esforço é feito para identificar as fontes de erros sistemáticos e eliminá-los ou corrigi-los através do uso de brancos e calibração do instrumento.

Sensibilidade

Existe uma concordância geral que a sensibilidade de um instrumento ou de um método é uma medida de sua habilidade em discriminar entre pequenas diferenças na concentração de um analito. Dois fatores limitam a sensibilidade: a inclinação da curva de calibração e a reprodutibilidade ou precisão do dispositivo de medida. Para dois métodos que tenham a mesma precisão, aquele que tem a curva de calibração mais inclinada será o mais sensível. Um corolário desta afirmação é que se dois métodos têm curvas de calibração com inclinações iguais, aquele que exibe maior precisão será o mais sensível.

A definição quantitativa de sensibilidade que é aceita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists – União Internacional de Química Pura e Aplicada) é a *sensibilidade de calibração*, que é a inclinação da curva de calibração a uma dada concentração de interesse. A maioria das curvas de calibração que são usadas em química analítica é linear e pode ser representada pela equação

$$S = mc + S_{\text{br}} \qquad (1\text{-}2)$$

onde S é o sinal medido, c é a concentração do analito, S_{br} é o sinal do instrumento para o branco e m é a inclinação da reta. A quantidade S_{br} deve ser o intercepto da reta em y. Para tais curvas, a sensibilidade da calibração é independente da concentração c e é igual a m. A sensibilidade da calibração, como uma figura de mérito, falha então em desconsiderar a precisão das medidas individuais.

Mandel e Stiehler[2] reconheceram a necessidade de incluir a precisão em uma definição matemática de sensibilidade significativa e propuseram a seguinte definição para *sensibilidade analítica*, γ:

$$\gamma = m/s_S \qquad (1\text{-}3)$$

Aqui, m representa novamente a inclinação da curva de calibração e s_S é o desvio-padrão da medida.

A sensibilidade analítica oferece a vantagem de ser relativamente imune aos fatores de amplificação. Por exemplo, o aumento do ganho de um instrumento por um fator cinco produz um aumento de cinco vezes em m. Normalmente, entretanto, esse aumento será acompanhado por um aumento correspondente em s_S levando, então, a uma sensibilidade analítica aproximadamente constante. Uma segunda vantagem da sensibilidade analítica é que esta é independente das unidades de medida de S.

Uma desvantagem da sensibilidade analítica é que esta, freqüentemente, é dependente da concentração, uma vez s_S pode variar com a concentração.

Limite de Detecção

A definição qualitativa mais aceita de limite de detecção é a da concentração ou da massa mínima de analito que pode ser detectada em um nível conhecido confiável. Este limite depende da razão entre a magnitude do sinal do analítico e o tamanho das flutuações estatísticas no sinal do branco. Isto é, a menos que o sinal analítico seja maior que do branco por um fator múltiplo de k da variação no branco devido aos erros aleatórios, é impossível detectar o sinal analítico com certeza. Então, assim que o limite de detecção for atingido, o sinal analítico e o seu desvio-padrão se aproximam do sinal do branco S_{br} e de seu desvio-padrão s_{br}. O sinal analítico mínimo distinguível S_m é então tomado como a soma do sinal médio do branco $\bar{S}_{\text{br}}$ mais um múltiplo de k do desvio-padrão do branco. Isto é,

$$S_m = \bar{S}_{\text{br}} + ks_{\text{br}} \qquad (1\text{-}4)$$

Experimentalmente, S_m pode ser determinado por medidas do branco repetidas 20 a 30 vezes, preferivelmente por um período extenso de tempo. Os dados resultantes são então tratados estatisticamente para obter $\bar{S}_{\text{br}}$ e s_{br}. Finalmente, a inclinação obtida da Equação 1-2 é usada para converter S_m a c_m, que é definido como o limite de detecção. Isto é, o limite de detecção é dado por

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{\text{br}}}{m} \qquad (1\text{-}5)$$

Ingle[3] chamou a atenção para o fato de que numerosas alternativas, baseadas em parâmetros estatísticos t e z, correta ou incorretamente (Seção a1B-2, Apêndice 1), têm sido usadas para a determinação do valor de k na Equação 1-4. Kaiser[4] argumenta que um valor razoável para a constante é $k \approx 3$. Ele mostra que é errado assumir uma distribuição estritamente normal de resultados das medidas do branco e que, quando $k = 3$, o nível de confiança de detecção será de 95% na maioria dos casos. Ainda mais, sustenta que pouco se ganha empregando-se valores maiores para k – visando a um nível de confiança maior. Long e Winefordner[5], na discussão sobre limites de detecção, também recomendam o uso de $k = 3$.

EXEMPLO 1-1

Uma análise por mínimos quadrados dos dados de calibração para a determinação de chumbo, através de seu espectro de emissão de chamas, resultou na seguinte equação:

[2] J. Mandel and R. D. Stiehler, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1964, *A53*, 155.

[3] J. D. Ingle Jr., *J. Chem. Educ.*, 1970, *42*, 100.

[4] H. Kaiser, *Anal. Chem.*, 1987, *42*, 53A.

[5] G. L. Long and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 712A.

$$S = 1{,}12\, c_{Pb} + 0{,}312$$

onde c_{Pb} representa a concentração de chumbo em partes por milhão e S é uma medida da intensidade relativa da linha de emissão do chumbo. Os seguintes dados de replicatas foram então obtidos:

Conc, ppm Pb	Número de Repetições	Valores Médios de S	s
10,0	10	11,62	0,15
1,00	10	1,12	0,025
0,000	24	0,0296	0,0082

Calcule (a) a sensibilidade da calibração, (b) a sensibilidade analítica a 1 e 10 ppm de Pb, e (c) o limite de detecção.

(a) Por definição, a sensibilidade de calibração m é a inclinação da reta. Então, $m = 1{,}12$.

(b) A 10 ppm de Pb, $\gamma = m/s_S = 1{,}12/0{,}15 \doteq 7{,}5$. A 1 ppm de Pb, $\gamma = 1{,}12/0{,}025 = 45$.

(c) Aplicando a Equação 1-4,

$$S_m = 0{,}0296 + 3 \times 0{,}0082 = 0{,}054$$

Substituindo na Equação 1-5, temos:

$$c_m = \frac{0{,}054 - 0{,}0296}{1{,}12} = 0{,}022 \text{ ppm Pb.}$$

Faixa Dinâmica

A Figura 1-7 ilustra a definição de *faixa dinâmica* de um método analítico, que se estende da menor concentração nas quais as medidas quantitativas são realizadas, o chamado limite de quantificação (em inglês, *limit of quantitation* – LOQ), até a concentração na qual as concentrações se afastam da linearidade, o limite de linearidade (em inglês, *limit of linearity* – LOL). O limite inferior da medida quantitativa geralmente é considerado como sendo igual a dez vezes o desvio-padrão das medidas repetidas em um branco, ou $10s_{br}$. Neste ponto, o desvio-padrão relativo é de cerca de 30% e diminui rapidamente à medida que as concentrações aumentam. No limite de detecção, o desvio-padrão relativo é de 100%.

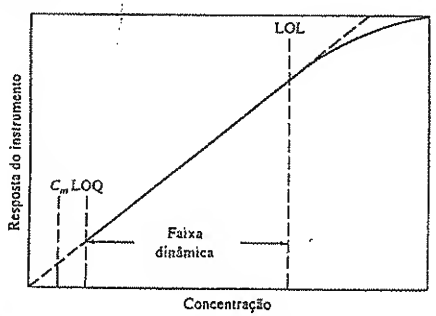


Figura 1-7 Intervalo útil de um método analítico. LOQ = limite de quantificação; LOL = limite de resposta linear.

Para ser útil, um método analítico deveria apresentar uma faixa dinâmica de pelo menos duas ordens de magnitude. Alguns métodos são aplicáveis a faixas de concentração de cinco ou seis ordens de magnitude.

Seletividade

A seletividade de um método analítico refere-se ao grau em que o método está livre de interferência de outras espécies contidas na matriz da amostra. Infelizmente, nenhum método analítico está totalmente livre de interferência de outras espécies e, freqüentemente, alguma ação tem que ser desenvolvida no sentido de minimizar os seus efeitos.

Consideremos, por exemplo, uma amostra que contém um analito A bem como as espécies B e C que são potencialmente interferentes. Se c_A, c_B e c_C são as concentrações das três espécies e m_A, m_B, e m_C são suas sensibilidades de calibração, então o sinal instrumental total deverá ser dado por uma versão modificada da Equação 1-3. Isto é,

$$S = m_A c_A + m_B c_B + m_C c_C + S_{br} \qquad (1\text{-}6)$$

Vamos agora definir o coeficiente de seletividade para A com relação a B como

$$k_{B,A} = m_B/m_A \qquad (1\text{-}7)$$

O coeficiente de seletividade representa a resposta relativa do método à espécie B quando comparado com A. Um coeficiente similar para A com relação a C seria:

$$k_{C,A} = m_C/m_A \qquad (1\text{-}8)$$

Substituindo estas relações na Equação 1-4, chegamos a

$$S = m_A(c_A + k_{B,A}c_B + k_{C,A}c_C) + S_{br} \qquad (1\text{-}9)$$

Os coeficientes de seletividade variam entre zero (nenhuma interferência) a valores, até maiores que a unidade. Observe que um coeficiente é negativo quando a interferência causa redução na intensidade do sinal gerado pelo analito. Por exemplo, se a presença do interferente B causa uma redução em S na Equação 1-7, m_B terá um sinal negativo, assim como $k_{B,A}$.

Os coeficientes de seletividade são figuras de mérito úteis na descrição da seletividade dos métodos analíticos. Infelizmente, não são tão largamente usados, exceto para caracterizar a performance dos eletrodos íon-seletivos (Capítulo 23). O Exemplo 1-2 ilustra o uso dos coeficientes de seletividade quando eles são conhecidos.

EXEMPLO 1-2

O coeficiente de seletividade para um eletrodo íon-seletivo para K^+ com relação a Na^+ está relatado como sendo igual a 0,052. Calcule o erro relativo na determinação de K^+ em uma solução com uma concentração de K^+ igual a $3{,}00 \times 10^{-3}$ M se a concentração de Na^+ for igual a (a) $2{,}00 \times 10^{-2}$ M; (b) $2{,}00 \times 10^{-3}$ M; (c) $2{,}00 \times 10^{-4}$ M. Assumir que S_{br} para uma série de brancos foi aproximadamente igual a zero.

(a) Substituindo na Equação 1-9, resulta:

$$S = m_{K^+}(c_{K^+} + k_{Na^+,K^+}c_{Na^+}) + 0$$

$$S/m_{K^+} = 3{,}00 \times 10^{-3} + 0{,}052 \times 2{,}00 \times 10^{-2} = 4{,}04 \times 10^{-3}$$

Se íons Na^+ não estão presentes,

$$S/m_{K^+} = 3{,}00 \times 10^{-3}$$

O erro relativo em c_{K^+} será idêntico ao erro relativo em S/m_{K^+} (veja a Seção a1B-5, Apêndice 1). Portanto,

$$E_{rel} = \frac{4{,}04 \times 10^{-3} - 3{,}00 \times 10^{-3}}{3{,}00 \times 10^{-3}} \times 100\% = 35\%$$

Procedendo da mesma maneira, encontramos:

(b) $E_{rel} = 3{,}5\%$

(c) $E_{rel} = 0{,}35\%$

1E CALIBRAÇÃO DE MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Com duas exceções, todos os métodos analíticos requerem *calibração*, um processo que relaciona o sinal analítico medido com a concentração do analito.[6] Os três tipos mais comuns de calibração incluem a preparação e o uso de uma curva de calibração, o método de adição de padrão e o método do padrão interno.

1E-1 Curvas de Calibração

Para o uso da técnica de curva de calibração, vários padrões que contêm concentrações do analito conhecidas exatamente são introduzidos no instrumento, e a resposta instrumental é registrada. Normalmente, essa resposta é corrigida para o valor obtido com o branco no instrumento. Idealmente, o branco contém todos os componentes da amostra original, exceto o analito. Os dados resultantes são então colocados em um gráfico com a resposta do instrumento corrigida *versus* a concentração do analito.

A Figura 1-8 mostra uma *curva de calibração* típica (também chamada de *curva de trabalho* ou *curva analítica*). Gráficos, tais como este, que são lineares em um intervalo de concentração significativo (a *faixa dinâmica*) geralmente são obtidos e almejados porque estão menos sujeitos a erros do que curvas não-lineares. Entretanto, de modo não raro são observados gráficos não-lineares que requerem um grande número de dados de calibração para estabelecer exatamente a relação entre a resposta do instrumento e a concentração. Usualmente, a equação é ajustada à curva de calibração pela técnica de mínimos quadrados (Apêndice a1C) de forma que as concentrações da amostra possam ser calculadas diretamente.

O sucesso do método da curva de calibração é muito dependente da exatidão com que são conhecidas as concentrações dos padrões e quão próxima a matriz dos padrões está da matriz[7] das amostras a serem analisadas. Infelizmente, estabelecer esta similaridade de matriz entre amostras complexas e padrões geralmente é difícil ou impossível de ser feita, e os efeitos da matriz levam a erros de interferência. Para minimizar os efeitos da matriz, normalmente é necessário separar o analito do *interferente* antes de obter a resposta medida do instrumento.

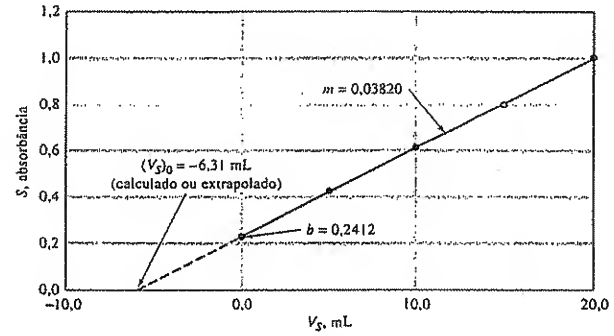


Figura 1-8 Gráfico de calibração linear para o método de adição de padrão. A concentração da solução desconhecida pode ser calculada a partir da inclinação m e do intercepto b, ou pode ser determinada por extrapolação, conforme está explicado no texto.

[6] As duas exceções são os métodos gravimétrico e coulométrico. Em ambos os casos, a relação entre a quantidade medida e a concentração do analito pode ser calculada exatamente a partir de constantes físicas conhecidas.

[7] O termo *matriz* refere-se ao conjunto de todos os vários constituintes que compõem uma amostra analítica. Além do analito, matriz da amostra inclui todos os outros constituintes da amostra, que algumas vezes são chamados de *concomitantes*.

1E-2 Métodos de Adição de Padrão

Os métodos de adição de padrão são particularmente úteis na análise de amostras complexas, nas quais a probabilidade de efeitos de matriz é alta. Um método de adição de padrões pode ser implementado de diversas formas.[8] Uma das mais comuns envolve a adição de um ou mais incrementos de uma solução-padrão a alíquotas da amostra de mesmo volume. Esse processo é freqüentemente denominado de *spiking*. Cada solução é então diluída a um volume fixo antes da medida. Deve ser observado que, quando a quantidade de amostra é limitada, as adições podem ser feitas por sucessivas introduções de incrementos do padrão a um único volume medido da amostra. As medidas são realizadas com a amostra original e depois com a amostra mais o padrão, após cada adição. Na maioria das versões do método de adição de padrão, a matriz da amostra permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é a concentração do analito ou, em casos que envolvem a adição de um excesso de um reagente analítico, a concentração do reagente. Todos os outros constituintes da mistura reacional deveriam ser idênticos porque os padrões são preparados em alíquotas da amostra.

Assuma que várias alíquotas idênticas V_x da solução-problema com uma concentração c_x são transferidas para frascos volumétricos contendo um volume V_t, para cada um destes frascos é adicionado um volume variável V_s mL de uma solução-padrão do analito que tem concentração conhecida c_s. Reagentes adequados são então adicionados, e cada solução é diluída ao volume final. As medidas instrumentais são então realizadas para cada uma dessas soluções para resultar em uma resposta instrumental S. Se a resposta do instrumento for proporcional à concentração, como deveria ser se o método de adição de padrão for aplicável, podemos escrever

$$S = \frac{kV_s c_s}{V_t} + \frac{kV_x c_x}{V_t} \qquad (1\text{-}10)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade. Um gráfico de S em função de V_s é uma reta na forma

$$S = mV_s + b$$

onde a inclinação m e o intercepto b são dados por:

$$m = \frac{kc_s}{V_t}$$

e

$$b = \frac{kV_x c_x}{V_t}$$

Tal gráfico é apresentado na Figura 1-8.

Uma análise por mínimos quadrados (Seção a1C, Apêndice 1) pode ser usada para determinar m e b; c_x pode ser obtido a partir da razão entre estas duas quantidades e os valores conhecidos de c_s, V_x e V_s. Então,

$$\frac{b}{m} = \frac{kV_x c_x / V_t}{kc_s / V_t} = \frac{V_x c_x}{c_s}$$

ou

$$c_x = \frac{bc_s}{mV_x} \qquad (1\text{-}11)$$

Um valor para o desvio-padrão em c_x pode ser obtido assumindo-se que as incertezas em c_s, V_s e V_t são desprezíveis com relação às incertezas em m e em b. Então, assume-se que a variança relativa do resultado $(s_c/c_x)^2$ é a soma das variâncias relativas de m e b. Isto é,

$$\left(\frac{s_c}{c_x}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2$$

onde s_m é o desvio-padrão da inclinação e s_b é o desvio-padrão do intercepto. Tomando o quadrado desta equação, podemos escrever:

$$s_c = c_x\sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \qquad (1\text{-}12)$$

Alternativamente, um gráfico dos dados pode ser construído manualmente, e a sua, porção linear pode ser extrapolada até a esquerda da origem, como mostrado pela linha tracejada da Figura 1-8. A diferença entre o volume do padrão adicionado na origem (zero) e o valor do volume na interseção da reta como o eixo x, ou o intercepto x $(V_x)_0$, é o volume de reagente-padrão equivalente à quantidade de analito na amostra. Além disso, o intercepto x corresponde ao zero da resposta do instrumento, de forma que podemos escrever

$$S = \frac{kV_s c_s}{V_t} + \frac{kV_x c_x}{V_t} = 0 \qquad (1\text{-}13)$$

Resolvendo a Equação 1-13 para c_x, obtemos

$$c_x = -\frac{(V_s)_0 c_s}{V_x}$$

EXEMPLO 1-3

Alíquotas de 10 mililitros de uma amostra de água natural foram pipetadas em frascos volumétricos de 50,00 mL. Exatamente, 0,00, 5,00, 10,00, 15,00 e 20,00 mL de uma solução-padrão contendo 11,1 ppm de Fe^{3+} foram adicionados a cada um, seguidos por um excesso de íons tiocianato para formar o complexo vermelho $Fe(SCN)^{2+}$. Depois da diluição para volume final, a resposta do instrumento S para cada uma das cinco soluções, medida com um colorímetro, foi determinada como sendo 0,240, 0,437, 0,621, 0,809 e 1,009, respectivamente. **(a)** Qual era a concentração de Fe^{3+} na amostra de água? **(b)** Calcule o desvio-padrão da inclinação e do intercepto e o desvio-padrão para a concentração de Fe^{3+}.

(a) Neste problema $c_s = 11{,}1$ ppm, $V_x = 10{,}00$ mL e $V_t = 50{,}00$ mL. Um gráfico dos dados, mostrado na Figura 1-8, demonstra que existe uma relação linear entre a resposta do instrumento e a concentração de ferro.

Para obter a equação para a reta na Figura 1-8 $(S = mV_s + b)$, seguimos o procedimento ilustrado no Exemplo a1-12 no Apêndice 1. O resultado é $m = 0{,}03820$ e $b = 0{,}2412$ e, então,

$$S = 0{,}03820\ V_s + 0{,}2412$$

Substituindo na Equação 1-11, obtemos:

$$c_x = \frac{0{,}2412 \times 11{,}1}{0{,}03820 \times 10{,}00} = 7{,}01 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

Este valor pode ser determinado por extrapolação gráfica conforme está ilustrado na figura. O valor extrapolado representa o volume de reagente que corresponde à resposta do instrumento para leitura zero, que no caso é igual a –6,31 mL. A concentração desconhecida do analito na solução original é então calculada como segue:

$$c_x = -\frac{(V_s)_0 c_s}{V_x} = \frac{6{,}31 \text{ ml} \times 11{,}1 \text{ ppm}}{10{,}00 \text{ mL}}$$
$$= 7{,}01 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

(b) As equações a1-35 e a1-36 fornecem o desvio-padrão do intercepto e da inclinação. Isto é, $s_b = 3{,}8 \times 10^{-3}$ e $s_m = 3{,}1 \times 10^{-4}$.
Substituindo na Equação 1-12, temos:

$$s_c = 7{,}01\sqrt{\left(\frac{3{,}82\times10^{-3}}{0{,}2412}\right)^2 + \left(\frac{3{,}07\times10^{-4}}{0{,}0382}\right)^2}$$
$$= 0{,}12 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

Se há interesse em economizar tempo ou amostra, é possível realizar a análise por adição de padrão usando-se somente dois incrementos na amostra. Aqui, uma adição única de V_s mL de padrão poderia ser feita a uma das duas amostras e, então, teríamos:

$$S_1 = \frac{kV_x c_x}{V_t}$$

$$S_2 = \frac{kV_x c_x}{V_t} + \frac{kV_s c_s}{V_t}$$

onde S_1 e S_2 são os sinais analíticos resultantes da adição de amostra diluída e depois da amostra diluída mais padrão, respectivamente. Dividindo a segunda equação pela primeira e rearranjando, temos:

$$c_x = \frac{S_1 c_s V_s}{(S_2 - S_1)V_x}$$

[8] Veja M. Bader, *J. Chem. Educ.*, 1980, 57, 703.

1E-3 O Método do Padrão Interno

Um *padrão interno* é uma substância que é adicionada em quantidade constante a todas as amostras, aos brancos e os padrões de calibração em uma análise. Alternativamente, pode ser um componente principal das amostras e padrões que está presente em uma quantidade suficientemente grande de modo tal que sua concentração pode ser considerada constante para todos os casos. A calibração envolve, então, colocar em um gráfico a razão entre o sinal do analito e o sinal do padrão interno em função da concentração do analito nos padrões. Essa razão para as amostras é então usada para obter as concentrações de analito a partir da curva de calibração.

Um padrão interno, se for escolhido e usado adequadamente, pode compensar vários tipos de erros aleatórios e sistemáticos. Então, se os sinais do analito e do padrão interno respondem proporcionalmente às flutuações aleatórias do método e instrumental, a razão entre esses sinais é independente dessas flutuações. Se os dois sinais são influenciados da mesma maneira pelos efeitos da matriz, a compensação desses efeitos também ocorre. Nos casos em que o padrão interno é o componente principal das amostras e padrões, também pode ocorrer compensação para os erros que decorrem da preparação da amostra, dissolução e limpeza.

Uma grande dificuldade na aplicação do método do padrão interno é a de encontrar uma substância adequada para servir como padrão interno e introduzir essa substância tanto na amostra como nos padrões de modo reprodutível. O padrão interno deve fornecer um sinal que seja similar ao sinal do analito em vários aspectos, mas suficientemente diferente para ser facilmente distinguível pelo instrumento. O padrão interno deve estar ausente da matriz da amostra de forma que a única fonte de padrão seja a quantidade adicionada. Por exemplo, o lítio é um bom padrão interno para a determinação de sódio ou potássio em soro sangüíneo porque o comportamento químico do lítio é similar a ambos os analitos, mas não ocorre naturalmente no sangue.

Como exemplo, o método do padrão interno é freqüentemente usado na determinação de traços de elementos em metais por espectroscopia de emissão. Assim, em determinações de partes por milhão de antimônio e estanho em chumbo para ser usado por fabricantes de baterias, a intensidade relativa de uma linha forte de cada um dos componentes minoritários pode ser comparada com a intensidade de uma linha fraca para o chumbo. Normalmente, estas razões poderiam ser menos afetadas por variáveis responsáveis pela emissão de radiação pelas amostras. No desenvolvimento de novos métodos de padrão interno, devemos verificar se as variações na concentração do analito não afetam a intensidade do sinal que resulta do padrão interno. Para que tal procedimento seja bem-sucedido, muito tempo e esforço são necessários na preparação de um conjunto de amostras de chumbo puro que contenham concentrações de antimônio e estanho exatamente conhecidas.

1F QUESTÕES E PROBLEMAS

1-1 O que é um transdutor em um instrumento analítico?

1-2 Qual é o processador de informações em um instrumento para medida visual de cores de uma solução?

1-3 Qual é o detector em um espectrógrafo no qual linhas espectrais são registradas fotograficamente?

1-4 O que é um transdutor em um detector de fumaça?

1-5 O que é um domínio de dados?

1-6 Que são domínios analógicos? Como a informação está codificada nos domínios analógicos?

1-7 Liste quatro transdutores de saída e descreva como são usados.

1-8 O que é uma figura de mérito?

1-9 Os seguintes dados de calibração foram obtidos por um método instrumental para a determinação de espécies X em solução aquosa.

Conc X, C_X ppm	Número de Repetições, N	Sinal Analítico Médio, S	Desvio-padrão, ppm
0,00	25	0,031	0,0079
2,00	5	0,173	0,0094
6,00	5	0,422	0,0084
10,00	5	0,702	0,0084
14,00	5	0,956	0,0085
18,00	5	1,248	0,0110

(a) Calcule a sensibilidade de calibração.

(b) Calcule a sensibilidade analítica de cada concentração.

(c) Calcule o coeficiente de variação para a média de cada conjunto de repetições.

(d) Qual é o limite de detecção para o método?

1-10 Uma amostra de 25,0 mL contendo Cu^{2+} obteve um sinal-resposta do instrumento de 23,6 unidades (corrigida pelo branco). Quando foi adicionado à solução exatamente 0,500 mL de $Cu(NO_3)_2$ 0,0287 M, o sinal cresceu até 37,9 unidades. Calcule a concentração molar de Cu^{2+} assumindo que o sinal era diretamente proporcional à concentração do analito.

1-11 Alíquotas de exatamente 5,00 mL de uma solução contendo fenobarbital foram medidas em frascos volumétricos de 50,00 mL e foram ajustados com KOH para tornarem-se básicas. Os seguintes volumes de uma solução-padrão de fenobarbital contendo 2,000 µg/mL de fenobarbital foram introduzidas então em cada frasco e a mistura foi diluída em volume: 0,000, 0,500, 1,00, 1,50 e 2,00 mL. Um fluorímetro forneceu as respostas para cada uma das soluções, respectivamente, 3,26, 4,80, 6,41, 8,02 e 9,56.

(a) Construa um gráfico com os dados.

(b) Usando o gráfico obtido em (a), calcule a concentração de fenobarbital na amostra desconhecida.

(c) Obtenha uma equação por mínimos quadrados para os dados.

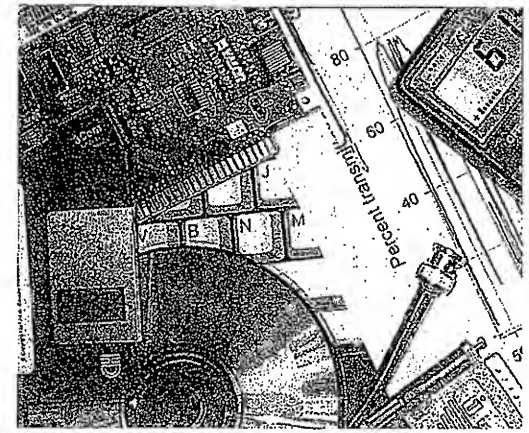
(d) Calcule a concentração de fenobarbital da equação obtida em (c).

(e) Calcule o desvio-padrão para a concentração obtida em (d).

Seção I

Medidas Básicas

2 Circuitos Elétricos e Seus Componentes
3 Amplificadores Operacionais em Instrumentação Química
4 Eletrônica Digital e Microcomputadores
5 Sinais e Ruído



Nossas vidas têm sido influenciadas profundamente pela revolução da microeletrônica. Não é surpreendente que a análise instrumental tenha sofrido uma revolução similar. A montagem na foto acima, em que aparecem componentes eletrônicos e de computadores, simboliza tanto a natureza como o ritmo no qual as mudanças estão ocorrendo. Enquanto você lê estas linhas, um ou mais destes componentes mostrados nesta imagem terão sido suplantados por uma tecnologia mais sofisticada ou terão se tornado obsoletos.

O Capítulo 1 estabeleceu os fundamentos da análise química instrumental. Nos quatro capítulos da Seção I, são apresentados os conceitos básicos da eletrônica digital, da eletrônica analógica, dos computadores e de manipulação de dados, que são fundamentais na compreensão de como as medidas instrumentais são efetuadas. O Capítulo 2 fornece uma breve introdução aos componentes e princípios de operação de circuitos analógicos cc e ca simples. O Capítulo 3 continua a investigação do domínio analógico apresentando os princípios de operação e muitos exemplos úteis de circuitos contendo amplificadores operacionais. A eletrônica digital e a fronteira entre o domínio analógico e o domínio digital são explorados no Capítulo 4, bem como a natureza dos computadores e seu papel na análise instrumental. No Capítulo 5, completamos a informação sobre os fundamentos das medidas examinando a natureza dos sinais e do ruído, bem como as técnicas de hardware *e os métodos de* software *desenvolvidos para aumentar a razão sinal/ruído.*

Capítulo

2

Circuitos Elétricos e Seus Componentes

No Capítulo 1, introduzimos o conceito de domínios de dados e ressaltamos que a função dos instrumentos modernos é a de converter dados de um domínio a outro. A maioria dessas conversões ocorre entre domínios elétricos. Para compreendê-las, e, portanto, entender como funcionam os instrumentos eletrônicos modernos, é necessário algum conhecimento sobre componentes básicos de circuitos de corrente contínua (cc) e de corrente alternada (ca). O propósito deste capítulo é o de proporcionar uma visão geral sobre esses tópicos como preparação para os dois capítulos seguintes que tratam de circuitos integrados e microcomputadores em instrumentos de análise química. Munido desse conhecimento, você poderá entender e apreciar as funções de vários sistemas de medidas e métodos discutidos em outras partes deste texto.

2A CIRCUITOS DE CORRENTE CONTÍNUA E MEDIDAS

Nesta seção, consideramos alguns circuitos de corrente contínua e como são usados em medidas de corrente, voltagem e resistência. Uma definição geral de um *circuito* é a de um caminho fechado que pode ser percorrido por uma corrente elétrica. Começamos nossa discussão sobre circuitos com uma visão geral de quatro importantes leis da eletricidade.

2A-1 Leis da Eletricidade

Lei de Ohm

A lei de Ohm descreve a relação entre potencial, resistência e corrente em um circuito resistivo em *série*. Em um circuito em série, todos os elementos estão conectados em seqüência através de um caminho único, o início conectado ao fim, tal como a bateria e os três resistores mostrados na Figura 2-1. A lei de Ohm pode ser escrita na forma

$$V = IR \qquad (2\text{-}1)$$

onde V é a diferença de potencial em volts entre dois pontos em um circuito, R é a resistência entre os dois pontos, em ohms, e I é a corrente resultante em ampères.[1]

Leis de Kirchhoff

A *lei das correntes de Kirchhoff** estabelece que a soma algébrica das correntes em torno de um ponto em um circuito é zero. A *lei da voltagem de Kirchhoff* (ou lei das malhas) estabelece que a soma algébrica das voltagens em um circuito elétrico fechado é zero.

As aplicações das leis de Kirchhoff e de Ohm a circuitos básicos são consideradas na Seção 2A-2.

Lei da Potência Dissipada

A potência dissipada P em watts em um elemento resistivo é dada pelo produto da corrente em ampères e a diferença de potencial através da resistência em volts:

$$P = IV \qquad (2\text{-}2)$$

[1] Em quase todo o texto, o símbolo V será usado para representar a diferença de potencial nos circuitos. Nos Capítulos 22 a 24, entretanto, a convenção eletroquímica será seguida e, portanto, a força eletromotriz será representada por E.

*N. de T. Essa lei também é conhecida como lei dos nós: a soma das correntes que chegam ao nó é igual à soma das correntes que saem desse nó.

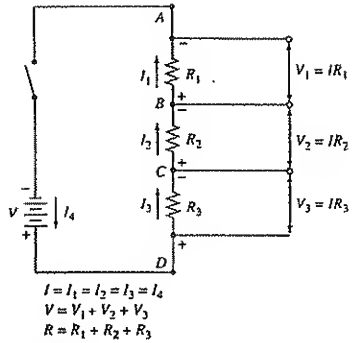


Figura 2-1 Resistores em série; um divisor de voltagem. Em um circuito em série, a corrente em cada resistor é a mesma.

Substituindo a lei de Ohm, obtemos:

$$P = I^2R = V^2/R \qquad (2\text{-}3)$$

2A-2 Circuitos Básicos de Corrente Contínua

Nesta seção, descrevemos dois tipos básicos de circuitos que são bastante utilizados em dispositivos elétricos, ou seja, *circuitos resistivos em série* e *circuitos resistivos em paralelo*, e analisamos suas propriedades com a ajuda das leis descritas na seção anterior.

Circuitos em Série

A Figura 2-1 mostra um circuito em série básico, que consiste de uma bateria, uma chave e três resistores em série. Aplicando a lei das correntes de Kirchhoff ao ponto D neste circuito, obtemos:

$$I_4 - I_3 = 0$$

ou

$$I_4 = I_3$$

Observe que a corrente que sai de D tem sinal *oposto* à corrente que entra. Similarmente, a aplicação ao ponto C fornece

$$I_3 = I_2$$

Então, *a corrente é a mesma em todos os pontos de um circuito em série*; isto é,

$$I = I_1 = I_2 = I_3 = I_4 \qquad (2\text{-}4)$$

A aplicação da lei das voltagens de Kirchhoff ao circuito na Figura 2-1 resulta

$$V - V_3 - V_2 - V_1 = 0$$

ou

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \qquad (2\text{-}5)$$

Observe que o ponto D é positivo com relação ao ponto C, que, por sua vez, é positivo com relação a B; finalmente, B é positivo com relação a A. As três voltagens se opõem, então, à da bateria e devem ter sinais que são opostos a V.

A substituição da lei de Ohm na Equação 2-5 resulta

$$V = I(R_1 + R_2 + R_3) = IR_s \qquad (2\text{-}6)$$

Observe que *a resistência total R_s de um circuito em série é igual à soma das resistências* dos componentes individuais. Isto é,

$$R_s = R_1 + R_2 + R_3 \qquad (2\text{-}7)$$

Aplicando a lei de Ohm à parte do circuito do ponto B até A, temos:

$$V_1 = I_1R_1 = IR_1$$

Dividindo pela Equação 2-6, resulta:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{IR_1}{I(R_1 + R_2 + R_3)}$$

ou

$$V_1 = \frac{VR_1}{R_1 + R_2 + R_3} = V\left(\frac{R_1}{R_s}\right) \qquad (2\text{-}8)$$

De modo similar, podemos também escrever

$$V_2 = VR_2/R_s$$

e

$$V_3 = VR_3/R_s$$

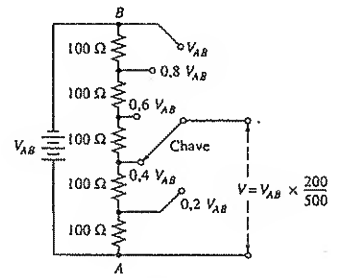
Divisores de Voltagem

Resistências em série são largamente usadas em circuitos elétricos para fornecer potenciais que são funções variáveis de uma voltagem de entrada. Dispositivos desse tipo são chamados *divisores de voltagem*. Conforme está mostrado na Figura 2-2a, um tipo de divisor fornece voltagens em incrementos discretos; o segundo tipo (Figura 2-2b), chamado de *potenciômetro*[2], fornece um potencial que pode ser variado continuamente.

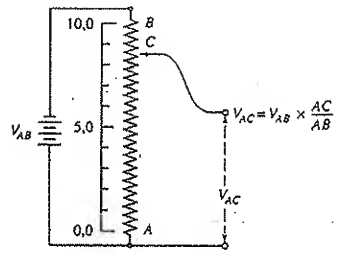
Na maioria dos potenciômetros, tal como o mostrado na Figura 2-2b, a resistência é linear – isto é, a resistência entre uma extremidade A e qualquer ponto C é diretamente proporcional ao comprimento AC daquela porção do resistor. Então, $R_{AC} = kAC$, onde AC está expresso em unidades convenientes de comprimento e k é uma constante de proporcionalidade. Similarmente, $R_{AB} = kAB$. Combinando estas relações com a Equação 2-8, resulta

$$V_{AC} = V_{AB}\frac{R_{AC}}{R_{AB}} = V_{AB}\frac{AC}{AB} \qquad (2\text{-}9)$$

[2] A palavra *potenciômetro* é também usada em um contexto diferente para designar um instrumento completo que utiliza um divisor de voltagem linear para medidas exatas de potenciais.



(a)



(b)

Figura 2-2 Divisores de voltagem: (a) tipo seletor e (b) tipo variável continuamente (potenciômetro).

Em potenciômetros comerciais, R_{AB} é geralmente um resistor em forma de fio enrolado na forma de uma bobina helicoidal. Um contato móvel, um *cursor*, pode mover-se de uma extremidade a outra da bobina, fazendo com que V_{AC} possa ser variado continuamente desde zero até V_{AB}.

Circuitos Paralelos

A Figura 2-3 mostra uma representação de um circuito *paralelo* cc. Aplicando a lei das correntes de Kirchhoff ao ponto A nesta figura, obtemos:

$$I_1 + I_2 + I_3 - I_t = 0$$

ou

$$I_t = I_1 + I_2 + I_3 \qquad (2\text{-}10)$$

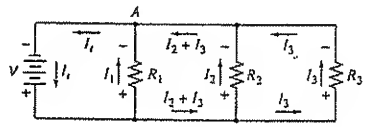


Figura 2-3 Resistores em paralelo. A voltagem através de cada resistor é igual a V, a voltagem da bateria.

Aplicando a lei das voltagens de Kirchhoff a este circuito, obtemos três equações independentes. Então, podemos escrever, para a malha que contém a bateria e R_1,

$$V - I_1R_1 = 0$$
$$V = I_1R_1$$

Para a malha que contém V e R_2,

$$V = I_2R_2$$

Para a malha que contém V e R_3,

$$V = I_3R_3$$

Podemos escrever equações adicionais para as malhas que contêm R_1 e R_2 bem como para as malhas que contêm R_2 e R_3. Entretanto, estas equações não são independentes das outras três precedentes. A substituição das três equações independentes na Equação 2-10 resulta em:

$$I_t = \frac{V}{R_p} = \frac{V}{R_1} + \frac{V}{R_2} + \frac{V}{R_3}$$

Dividindo-se esta equação por V, obtemos

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \qquad (2\text{-}11)$$

Como a condutância G de um resistor R é dada por $G = 1/R$, podemos escrever

$$G_p = G_1 + G_2 + G_3 \qquad (2\text{-}12)$$

A Equação 2-12 mostra que, em um circuito paralelo, em contraste com um circuito em série, as condutâncias G é que são aditivas em vez das resistências.

Divisores de Corrente em Circuitos Paralelos

Da mesma forma que resistências em série formam um divisor de voltagem, resistências em paralelo geram um divisor de correntes. A fração da corrente total I_t que está presente em R_1 na Figura 2-3 é

$$\frac{I_1}{I_t} = \frac{V / R_1}{V / R_p} = \frac{1 / R_1}{1 / R_p} = \frac{G_1}{G_p}$$

ou

$$I_1 = I_t \frac{R_p}{R_1} = I_t \frac{G_1}{G_p} \qquad (2\text{-}13)$$

Um caso especial interessante ocorre quando duas resistências R_1 e R_2 formam um circuito paralelo. A fração da corrente em R_1 é dada por:

$$\frac{I_1}{I_t} = \frac{G_1}{G_t} = \frac{1 / R_1}{1 / R_p} = \frac{1 / R_1}{1 / R_1 + 1 / R_2} =$$
$$\frac{R_2 / R_1R_2}{R_2 / R_1R_2 + R_1 / R_1R_2} = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

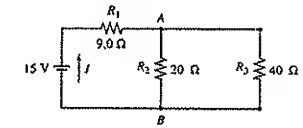
De modo similar, podemos mostrar que:

$$\frac{I_2}{I_t} = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

Em outras palavras, para dois resistores em paralelo, a fração de corrente em um resistor é exatamente a razão entre a resistência do segundo resistor e a soma das resistências dos dois resistores. A equação acima é freqüentemente chamada de *equação de divisão de corrente.*

EXEMPLO 2-1

Para o circuito que segue, calcule **(a)** a resistência total, **(b)** a corrente que passa pela bateria, **(c)** a corrente em cada um dos resistores e **(d)** a diferença de potencial através de cada um dos resistores.



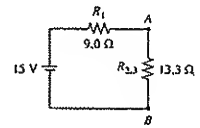
R_2 e R_3 são resistências em paralelo. Então, a resistência $R_{2,3}$ entre os pontos A e B será dada pela Equação 2-11. Isto é,

$$\frac{1}{R_{2,3}} = \frac{1}{20\Omega} + \frac{1}{40\Omega}$$

ou

$$R_{2,3} = 13{,}3\ \Omega$$

Podemos agora reduzir o circuito original ao seguinte circuito *equivalente:*



Aqui, temos a resistência equivalente de duas resistências em série, e

$$R_s = R_1 + R_{2,3} = 9{,}0\ \Omega + 13{,}3\ \Omega = 22{,}3\ \Omega$$

Da lei de Ohm, a corrente I é dada por

$$I = 15\ \text{V}/22{,}3\ \Omega = 0{,}67\ \text{A}$$

Empregando a Equação 2-8, a voltagem V_1 através de R_1 é

$$V = 15\ \text{V} \times 9{,}0\ \Omega/(9{,}0\ \Omega + 13{,}3\ \Omega) = 6{,}0\ \text{V}$$

Similarmente, a voltagem através dos resistores R_2 e R_3 é

$$V_2 = V_3 = V_{2,3} = 15\ \text{V} \times 13{,}3\ \Omega/22{,}3\ \Omega$$
$$= 8{,}95\ \text{V} = 9{,}0\ \text{V}$$

Observe que a soma das duas voltagens é 15 V, conforme é requerido pela lei das voltagens de Kirchhoff.

A corrente em R_1 é dada por

$$I_1 = I = 0{,}67\ \text{A}$$

As correntes através de R_2 e R_3 são determinadas utilizando-se a lei de Ohm. Então,

$$I_2 = 9{,}0\ \text{V}/20\ \Omega = 0{,}45\ \text{A}$$
$$I_3 = 9{,}0\ \text{V}/40\ \Omega = 0{,}22\ \text{A}$$

Observe que as duas correntes são adicionadas para resultar na corrente total, conforme é exigido pela lei de Kirchhoff.

2A-3 Medidas de Corrente, Voltagem e Resistência em Circuitos de Corrente Contínua

Nesta seção, consideraremos (1) como são medidas a corrente, a voltagem e a resistência em circuitos cc e (2) as incertezas associadas a essas medidas.

Voltímetros Digitais

Até os anos 1970 aproximadamente, as medidas de corrente elétrica cc eram feitas com um galvanômetro de quadro móvel de D'Arsonval, que o havia inventado há mais de um século. Agora, tais medidores estão obsoletos, tendo sido substituídos pelos voltímetros digitais (em inglês, *digital voltmeter* – DVM) e pelos multímetros digitais (em inglês, *digital multimeter* – DMM).

Um voltímetro digital consiste de um circuito integrado simples, uma fonte, que é usualmente uma bateria, e um *display* de cristal líquido. O coração do circuito integrado é um *conversor analógico-digital*, que converte o sinal analógico de entrada em um número que é proporcional à magnitude da voltagem de entrada.[3] Na Seção 4C-7, apresenta-se uma discussão sobre os conversores analógico-digitais. Os voltímetros digitais comerciais modernos podem ser pequenos, freqüentemente são baratos (custam menos de US$ 100,00) e geralmente têm resistências de entrada altas, da ordem de 10^{10} a $10^{12}\ \Omega$.

A Figura 2-4 ilustra como um DVM pode ser usado nas medidas de potenciais, correntes e resistências em corrente contínua. Em cada esquema, a leitura observada no *display* do voltímetro é V_M e a resistência interna do DVM é igual a R_M. A configuração mostrada na Figura 2-4a é usada para determinar um potencial desconhecido V_x de uma fonte de voltagem que tem uma resistência interna R_s. O valor V_M do potencial que aparece no *display* pode ser um pouco diferente do potencial verdadeiro da fonte por causa do *erro de carga*, que é discutido na próxima seção. Um divisor de voltagem, tal como o mostrado na Figura 2-2a, usualmente é conectado à entrada de um voltímetro digital para fazer com que este opere em várias faixas de medida.

[3] Um sinal analógico é aquele que varia continuamente com o tempo e pode assumir qualquer valor em um certo intervalo.

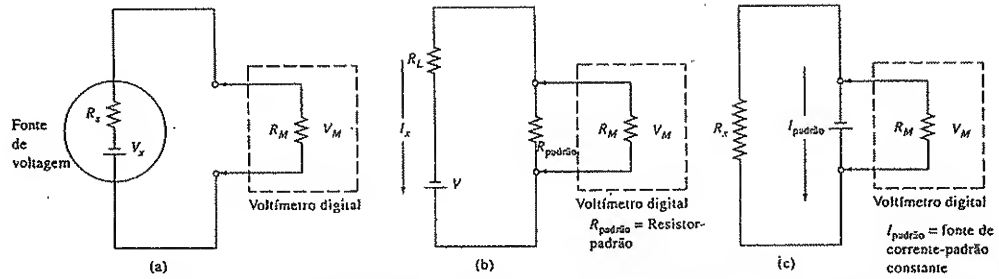


Figura 2-4 Usos de um voltímetro digital. (a) Medida da saída V_x de uma fonte de voltagem. (b) Medida da corrente I_x através de um resistor de carga R_L. (c) Medida da resistência R_x de um elemento desconhecido do circuito.

Os voltímetros digitais também podem ser usados para medir corrente em várias faixas. A corrente de valor desconhecido passa através de várias pequenas resistências internas embutidas no medidor. A diferença de potencial através da resistência é, então, medida e é proporcional à corrente. A Figura 2-4b ilustra como uma corrente desconhecida I_x é medida em um circuito consistindo de uma fonte cc e uma resistência de carga R_L. Os resistores de precisão $R_{padrão}$ no medidor assume valores entre 0,1 Ω ou menores até várias centenas de ohms, resultando assim em várias faixas de corrente. Se, por exemplo, $R_{padrão}$ = 1,000 Ω e a leitura no DVM é igual a 1,456 V, então a corrente medida é igual a 1,456 A. Escolhendo-se os resistores-padrão com valores pares de potências de 10 e preparando um circuito para mover o ponto decimal de forma a se adequar ao resistor, a corrente poderá ser lida diretamente no DVM.

A Figura 2-4c demonstra como uma resistência desconhecida R_x é determinada com um voltímetro digital moderno. Para esta aplicação, o medidor está equipado com uma fonte cc que produz uma corrente constante $I_{padrão}$ que passa através da resistência R_x. O DVM indica a diferença de potencial através de R_x quando a corrente $I_{padrão}$ passa através do resistor. Por exemplo, se a corrente-padrão é igual a 0,0100 A, então uma leitura no DVM de 0,945 V resulta em uma resistência medida de 0,945 V / 0,0100 A = 94,5 Ω. Mais uma vez, apenas movemos o ponto decimal para obter uma leitura direta da resistência.

Um instrumento que contém circuitos para a medida de voltagens, correntes e resistências é comumente chamado de *multímetro digital* (DMM).

Erro de Carga em Medidas de Potencial

Quando um medidor é usado para uma medida de potencial, a sua presença tende a perturbar o circuito de tal forma que é introduzido um *erro de carga*. Esta situação não é um privilégio de medidas de potencial. De fato, é um exemplo de uma limitação fundamental de qualquer medida física. Isto é, o processo de medida inevitavelmente perturba o sistema de interesse de forma que a quantidade realmente medida difere de seu valor antes da medida. Este tipo de erro nunca pode ser completamente eliminado; freqüentemente, entretanto, pode ser reduzido a proporções insignificantes.

A magnitude do erro de carga em medidas de potencial depende da razão entre a resistência interna do medidor e a resistência do circuito em consideração. O erro de carga percentual relativo E_r associado com o potencial medido V_M na Figura 2-4a é dado por:

$$E_r = \frac{V_M - V_x}{V_x} \times 100\%$$

onde V_x é a voltagem verdadeira da fonte. Aplicando a Equação 2-9 para um divisor de voltagem, podemos escrever

$$V_M = V_x\left(\frac{R_M}{R_M + R_s}\right)$$

Quando substituímos a equação anterior e rearranjamos o resultado, obtemos:

$$E_r = -\frac{R_s}{R_M + R_s} \times 100\% \qquad (2\text{-}14)$$

Esta equação mostra que o erro de carga relativo se torna menor à medida que a resistência do medidor R_M se torna maior em relação à resistência da fonte R_s. A Tabela 2-1 ilustra este efeito. Os voltímetros digitais oferecem a grande vantagem de terem enormes resistências internas, de 10^{11} a 10^{12} Ω. Assim, os erros de carga são evitados exceto nos circuitos que têm resistências maiores que 10^9 Ω. Um exemplo importante do erro de carga é aquele que pode ocorrer em medidas de voltagem de eletrodos de vidro, utilizados para medidas de pH, que têm resistências de 10^6 a 10^9 Ω ou maiores. Instrumentos, tais como pHmetros e medidores de pIon, apresentam altas resistências de entrada para evitar erros de carga desse tipo.

Devemos observar, entretanto, que, na prática, em um DVM usado para medidas de voltagem, o divisor de voltagem de entrada usado para proporcionar intervalos múltiplos, diminui a resistência interna do medidor a um valor típico de 10 MΩ. Então, as medidas de voltagem em fontes com resistências internas maiores que 10 kΩ terão um erro de 0,1% ou maior, dependendo do valor exato da resistência interna.

TABELA 2-1 Efeito da Resistência do Medidor na Exatidão das Medidas de Potencial *

Resistência do Medidor R_M, Ω	Resistência da Fonte R_s, Ω	R_M/R_s	Erro Relativo %
10	20	0,50	–67
50	20	2,5	–29
500	20	25	–3,8
$1,0 \times 10^3$	20	50	–2,0
$1,0 \times 10^4$	20	500	–0,20

*Veja Figura 2-4a.

TABELA 2-2 Efeito da Resistência do Resistor Padrão, $R_{padrão}$, na Exatidão das Medidas de Corrente*

Resistência do Circuito R_L, Ω	Resistência Padrão $R_{padrão}$, Ω	$R_{padrão}/R_L$	Erro Relativo %
1,0	1,0	1,0	–50
10	1,0	0,10	–9,1
100	1,0	0,010	–0,99
1.000	1,0	0,0010	–0,10

*Veja Figura 2-4b.

Os Erros de Carga em Medidas de Corrente

Conforme está mostrado na Figura 2-4b, em uma medida de corrente, um pequeno resistor-padrão de alta precisão, com uma resistência $R_{padrão}$, é introduzido no circuito. Na ausência dessa resistência, a corrente no circuito seria igual a $I = V/R_L$. Com o resistor $R_{padrão}$ no lugar, o valor seria de $I_M = V/(R_L + R_{padrão})$. Então, o erro de carga é dado por

$$E_r = \frac{I_M - I_x}{I_x} \times 100\% = \frac{\dfrac{V}{(R_L + R_{padrão})} - \dfrac{V}{R_L}}{\dfrac{V}{R_L}} \times 100\%$$

Esta equação pode ser simplificada, resultando em

$$E_r = -\frac{R_{padrão}}{R_L + R_{padrão}} \times 100\% \qquad (2\text{-}15)$$

A Tabela 2-2 revela que o erro de carga em medidas de corrente torna-se menor à medida que a razão entre $R_{padrão}$ e R_L se torna menor.

2B CIRCUITOS DE CORRENTE ALTERNADA

A saída elétrica dos transdutores de sinais analíticos em geral flutua periodicamente. Essas flutuações podem ser representadas (como na Figura 2-5) por um gráfico da corrente ou potencial instantâneo em função do tempo. O *período* t_p para o sinal é o tempo requerido para que se complete um ciclo.

O inverso ou o recíproco do período é a freqüência f do sinal. Isto é,

$$f = 1/t_p \qquad (2\text{-}16)$$

A unidade de freqüência é o hertz, Hz, que é definido como um ciclo por segundo.

2B-1 Correntes Senoidais

A onda senoidal (Figura 2-5A) é o tipo de sinal elétrico periódico encontrado mais freqüentemente. Um exemplo comum é a corrente alternada produzida pela rotação de uma bobina em um campo magnético (assim como em um gerador elétrico). Então, se a corrente ou voltagem instantânea produzida por um gerador for colocada em gráfico como uma função do tempo, resulta uma onda senoidal.

Uma onda senoidal pura é convenientemente representada por um vetor de comprimento I_p (ou V_p), que gira em sentido anti-horário com velocidade angular constante ω. A relação entre a representação do vetor e o gráfico da onda senoidal é mostrada na Figura 2-6. O vetor gira a uma velocidade de 2π radianos no período t_p; então, a freqüência angular é dada por

$$\omega = \frac{2\pi}{t_p} = 2\pi f \qquad (2\text{-}17)$$

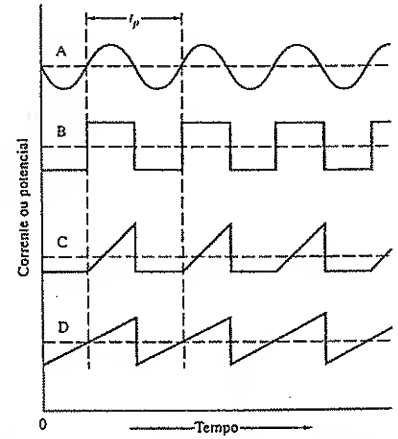


Figura 2-5 Exemplos de sinais periódicos: *(A)* senoidal, *(B)* onda quadrada, *(C)* rampa e *(D)* dente de serra.

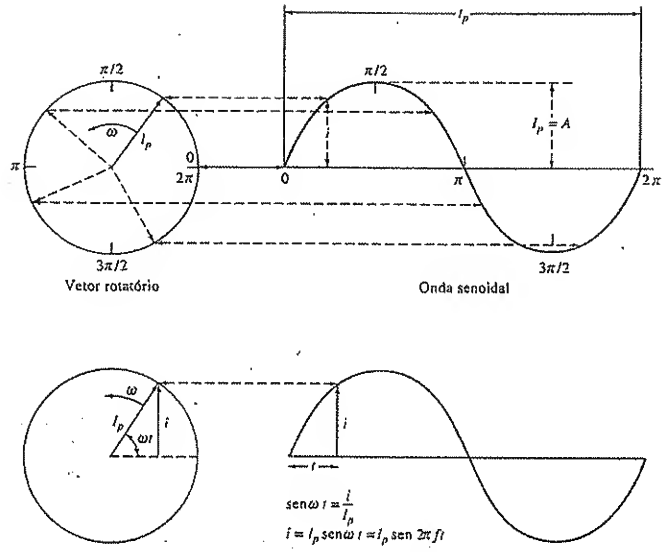


Figura 2-6 Relação entre uma onda senoidal de período t_p e amplitude I_p e o correspondente vetor de comprimento I_p girando a uma velocidade angular de $\omega = 2\pi f$ radianos/segundo ou uma freqüência de f Hz.

Se o vetor representa a corrente ou a voltagem, a corrente instantânea i ou a voltagem instantânea v em um instante t é dada por (veja Figura 2-6)[4]

$$i = I_p \text{ sen}\omega t = I_p \text{ sen}2\pi ft \qquad (2\text{-}18)$$

ou, alternativamente,

$$v = V_p \text{ sen}\omega t = V_p \text{ sen}2\pi ft \qquad (2\text{-}19)$$

onde I_p e V_p são a corrente e a voltagem máximas, ou picos, e são chamados de *amplitude A* da onda senoidal.

A Figura 2-7 mostra duas ondas senoidais que têm amplitudes diferentes. As duas ondas também estão 90 graus, ou $\pi/2$ radianos, fora de *fase*. A diferença de fase é chamada *ângulo de fase*, que aparece pelo fato de um vetor se adiantar ou se atrasar em relação ao segundo por esta quantidade. Uma equação mais geral para uma onda senoidal, é então:

$$i = I_p \text{ sen}(\omega t + \phi) = I_p \text{ sen}(2\pi ft + \phi) \qquad (2\text{-}20)$$

onde ϕ é o ângulo de fase a partir de uma onda senoidal de referência. Uma equação análoga pode ser escrita para a voltagem:

$$v = V_p \text{ sen}(2\pi ft + \phi) \qquad (2\text{-}21)$$

A corrente ou voltagem associada com uma corrente senoidal pode ser expressa de vários modos. O mais simples é a amplitude I_p (ou V_p), que é a corrente ou voltagem instantânea máxima durante um ciclo; o valor pico a pico, de $2I_p$, ou $2V_p$, também é usado ocasionalmente. A *corrente média quadrática* ou *rms* (do inglês, *root mean square*) em um circuito ca produzirá o mesmo aquecimento em um resistor que uma corrente contínua de mesma intensidade. Então, a corrente rms é importante nos cálculos de potência (Equações 2-2 e 2-3). A corrente é dada por

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{I_p^2}{2}} = 0,707 I_p \quad \text{e} \qquad V_{rms} = \sqrt{\frac{V_p^2}{2}} = 0,707 V_p \qquad (2\text{-}22)$$

2B-2 Reatância em Circuitos Elétricos

Quando a corrente em um circuito elétrico aumenta ou diminui, é necessário energia para a variação dos campos elétrico e magnético associados com o fluxo de carga. Por exemplo, se o circuito contém uma bobina de fio de cobre, ou um *indutor*, a bobina resiste à variação na corrente à medida que a energia é armazenada no campo magnético do indutor. Conforme a corrente inverte, a energia retorna à fonte ca; e assim que a segunda metade do ciclo se completa, a energia, outra vez, é armazenada em sentido oposto ao do campo magnético. De modo similar, um *capacitor* em um circuito ca resiste a variações na voltagem. A resistência dos indutores a variações de corrente e a resistência dos capacitores a variações de voltagem é chama de *reatância*. Como vimos, as reatâncias em um circuito ca introduzem deslocamentos de fase no sinal ca. Os dois tipos de reatância característicos de capacitores e indutores são, respectivamente, *capacitância reativa* e *indutância reativa*.

Tanto a capacitância reativa como a indutância reativa são quantidades dependentes da freqüência. Em baixas freqüências, quando a taxa de variação de corrente é baixa, os efeitos da reatância na maioria dos componentes de um circuito são suficientemente pequenos para serem desprezados. Por outro lado, para variações rápidas, os elementos do circuito, como chaves, junções e resistores, podem exibir reatância. Quando os efeitos deste tipo de reatância são indesejáveis, todo esforço é direcionado no sentido de diminuir sua magnitude e, por conseguinte, tais efeitos.

A capacitância e a indutância são muitas vezes deliberadamente introduzidas em um circuito com *capacitores* e *indutores*. Esses dispositivos desempenham um papel importante em funções, tais como a de converter corrente alternada em corrente contínua ou o inverso, fazendo a distinção entre sinais de diferentes freqüências, separando sinais ca e cc, diferenciando ou integrando sinais.

Na seção que segue, consideraremos somente as propriedades dos capacitores, já que a maioria dos circuitos eletrônicos modernos está baseada neles em vez de em indutores.

2B-3 Capacitores e Capacitância: Circuitos RC em Série

Um capacitor típico consiste de um par de condutores separados por uma camada fina de um material *dielétrico* – isto é, por um isolante que não contém espécies carregadas em movimento. O capacitor mais simples consiste de duas folhas metálicas separadas por um filme fino de um dielétrico, tal como ar, óleo, plástico, mica, papel, cerâmica ou um óxido metálico. Exceto para os capacitores preenchidos com ar e mica, as duas camadas de folhas e o isolante são usualmente dobrados ou enrolados em uma forma compacta e selados para evitar a deterioração pela atmosfera.

Para descrever as propriedades de um capacitor, consideremos o *circuito RC em série* mostrado na Figura 2-8a, que contém uma bateria V_i, um resistor R e um capacitor C em série. O capacitor é representado por um par de linhas paralelas de igual comprimento.

Quando movemos a chave S da posição 2 para a posição 1, os elétrons fluem do terminal negativo da bateria, através do resistor R, para a *placa* inferior do capacitor. Simultaneamente, os elétrons são repelidos pela placa superior e fluem para o terminal positivo da bateria. Essa movimentação produz uma corrente momentânea, que rapidamente decai a zero à medida que cresce a diferença de potencial entre as placas do capacitor e eventualmente atinge o potencial da bateria V_i. Quando a corrente cessa, diz-se que o capacitor está *carregado*.

Se movermos a chave da posição 1 para a posição 2, os elétrons fluirão da placa inferior do capacitor, carregada negativamente, através do resistor R, para a placa superior positiva. Mais uma vez, esse movimento induz o aparecimento de uma corrente que decai a zero à medida que a diferença de potencial entre as placas desaparece; agora, diz-se que o capacitor está *descarregado*.

Uma propriedade útil do capacitor é a sua habilidade de armazenar carga por um período de tempo e ceder essa carga armazenada quando necessário. Então, se S na Figura 2-8a for mantida inicialmente na posição 1 até que C esteja carregado e depois for movida para uma posição intermediária *entre* 1 e 2, o capacitor manterá sua carga por um longo período de tempo. Quando S passar para posição 2, ocorrerá a descarga, da mesma forma como se a passagem de 1 a 2 tivesse sido feita rapidamente.

A quantidade de eletricidade Q requerida para carregar um capacitor dependerá essencialmente da área das placas, de sua forma, do espaçamento entre elas e da constante dielétrica do material que as separa. Além disso, a carga Q é diretamente proporcional à voltagem aplicada. Isto é,

[4] É comum representar os valores instantâneos dos parâmetros variáveis com o tempo, corrente, voltagem ou carga com as letras minúsculas i, v e q. Por outro lado, as letras maiúsculas são usadas para os valores estacionários de corrente, voltagem ou carga ou para uma quantidade variável definida especificamente, tal como uma voltagem ou corrente de pico, V_p e I_p.

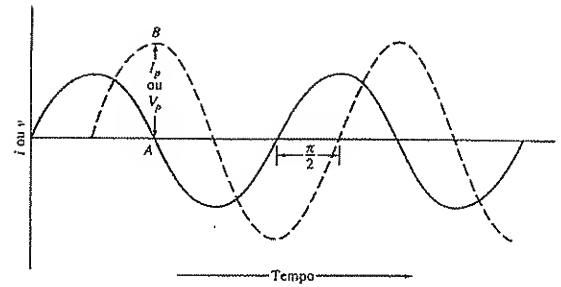


Figura 2-7 Ondas senoidais com diferentes amplitudes (I_p ou V_p) e com uma diferença de fase de 90 graus ou $\pi/2$ radianos.

$$Q = CV \qquad (2\text{-}23)$$

Se V é o potencial aplicado em volts e Q é a quantidade de carga em coulombs, a constante de proporcionalidade C é a capacitância em *farads* F. Um capacitor de 1 farad armazena, então, um coulomb de carga por volt aplicado. A maioria dos capacitores usados em circuitos eletrônicos tem capacitâncias em faixas de microfarads (10^{-6} F) a picofarads (10^{-12} F).

A capacitância é importante em circuitos ca, particularmente por causa da voltagem que varia com o tempo e que dá origem a uma carga que varia com o tempo – isto é, uma *corrente*. Este comportamento pode ser observado quando diferenciamos a Equação 2-23, obtendo

$$\frac{dq}{dt} = C\frac{dv_C}{dt} \qquad (2\text{-}24)$$

Por definição, a corrente i é a taxa de variação da carga com relação ao tempo; isto é, $dq/dt = i$. Então,

$$i = C\frac{dv_C}{dt} \qquad (2\text{-}25)$$

É importante observar que a corrente em um capacitor é zero quando a voltagem é independente do tempo – isto é, quando a voltagem através do capacitor é mantida constante. Além disso, observe que uma corrente muito grande é necessária para conseguir uma variação rápida na voltagem através do capacitor. Esse resultado impõe uma limitação significativa em certo métodos de análise eletroanalíticos, conforme será tratado no Capítulo 25.

Taxa de Variação de Corrente em um Circuito RC

A velocidade com a qual um capacitor é carregado ou descarregado é finita. Consideremos, por exemplo, o circuito mostrado na Figura 2-8a. Da lei das voltagens de Kirchhoff, sabemos que, em qualquer instante após a chave ter passado para a posição 1, a soma das voltagens através de C e R (v_C e v_R) deve ser igual à voltagem de entrada V_i. Então,

$$V_i = v_C + v_R \qquad (2\text{-}26)$$

Como V_i é constante, o aumento em v_C que acompanha a carga do capacitor deve ser acompanhada pelo mesmo decréscimo em v_R.

A substituição das Equações 2-1 e 2-23 nesta equação, resulta, após um rearranjo,

$$V_i = \frac{q}{C} + iR \qquad (2\text{-}27)$$

Para determinar como a corrente varia em função do tempo em um circuito RC, diferenciamos a Equação 2-27, com relação ao tempo, lembrando que V_i é constante. Então,

$$\frac{dV_i}{dt} = 0 = \frac{dq/dt}{C} + R\frac{di}{dt} \qquad (2\text{-}28)$$

Aqui, mais uma vez, usamos letras minúsculas para representar a carga e a corrente instantâneas.

Como observado anteriormente, $dq/dt = i$. Substituindo esta expressão na Equação 2-28 resulta, após rearranjo,

$$\frac{di}{i} = -\frac{dt}{RC}$$

A integração entre os limites da corrente inicial I_{inicial} e i resulta

$$\int_{I_{\text{inicial}}}^{i}\frac{di}{i} = -\int_0^t \frac{dt}{RC} \qquad (2\text{-}29)$$

e

$$i = I_{\text{inicial}}e^{-t/RC} \qquad (2\text{-}30)$$

Esta equação mostra que a corrente em um circuito RC decai exponencialmente com o tempo.

Taxa de Variação da Voltagem em um Circuito RC

Para obter uma expressão para a voltagem instantânea através do resistor, v_R, usamos a lei de Ohm para substituir $i = v_R/R$ e $I_{\text{inicial}} = V_i/R$ na Equação 2-30 e rearranjamos para obter

$$v_R = V_i e^{-t/RC} \qquad (2\text{-}31)$$

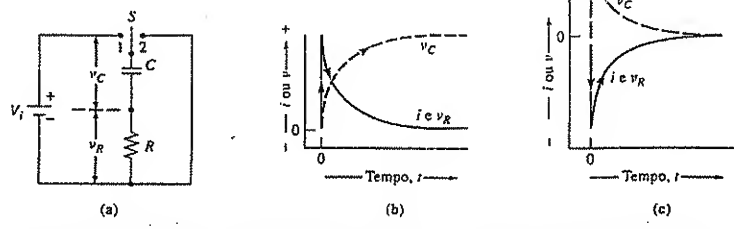


Figura 2-8 (a) Um circuito RC em série. O tempo de resposta do circuito quando a chave S está (b) na posição 1 e (c) na posição 2.

A substituição desta expressão na Equação 2-26 resulta, após rearranjo, em uma expressão para a voltagem instantânea através do capacitor v_C:

$$v_C = V_i(1 - e^{-t/RC}) \qquad (2\text{-}32)$$

Observe que o produto RC que aparece nas últimas três equações tem unidades de tempo; uma vez que $R = v_R/i$ e $C = q/v_C$,

$$RC = \frac{v_R}{i}\times\frac{q}{v_C} \quad \text{e}$$

$$\frac{\cancel{\text{volts}}}{\text{coulombs/segundos}}\times\frac{\text{coulombs}}{\cancel{\text{volts}}} = \text{segundos}$$

O produto RC é chamado de *constante de tempo* para o circuito e é uma medida do tempo necessário para carga ou descarga do capacitor. Esta dependência da carga com o tempo sobre RC pode ser racionalizada da forma da Equação 2-32. Como a razão $-t/RC$ é o expoente nesta equação, RC determina a taxa da variação exponencial da voltagem através do capacitor.

O exemplo seguinte ilustra o uso das equações que acabaram de ser obtidas.

EXEMPLO 2-2

Os valores para os componentes na Figura 2-8a são V_i = 10,0 V, R = 1.000 Ω, C = 1,00 μF ou 1,00 × 10^{-6} F. Calcule (a) a constante de tempo para o circuito e (b) i, v_C e v_R após um tempo equivalente a duas constantes de tempo ($t = 2RC$).

(a) Constante de tempo = $RC = 1.000 \times 1{,}00 \times 10^{-6} = 1{,}00 \times 10^{-3}$s ou 1,00 ms.

(b) Substituindo, de acordo com a lei de Ohm, $I_{\text{inicial}} = V_i/R$ e t = 2,00 ms na Equação 2-30, obtemos

$$i = \frac{V}{R}e^{-t/RC} = \frac{10{,}0}{1.000}e^{-2{,}00/1{,}00}$$
$$= 1{,}35\times10^{-3}\text{ A} \quad \text{ou} \quad 1{,}35\text{ mA}$$

Da Equação 2-31, encontramos que

$$v_R = 10{,}0\,e^{-2{,}00/1{,}00} = 1{,}35\text{ V}$$

E pela substituição na Equação 2-26, ficamos com

$$v_C = V_i - v_R = 10{,}00 - 1{,}35$$
$$= 10{,}0\,(1 - e^{-2{,}00/1{,}00}) = 8{,}65\text{ V}$$

Relações de Fase entre Voltagem e Corrente em um Circuito RC

A Figura 2-8b mostra as variações em i, v_R e v_C que ocorrem durante o ciclo de carga de um circuito RC. Esses gráficos estão apresentados em unidades arbitrárias porque a forma das curvas é independente da constante de tempo do circuito. Observe que v_R e i assumem seus valores máximos no instante em que a chave é colocada na posição 1. No mesmo instante, por outro lado, a voltagem através do capacitor cresce rapidamente a partir de zero e ao final se aproxima de um valor constante. Para finalidades práticas, considera-se um capacitor totalmente carregado após a passagem de um tempo equivalente a cinco constantes de tempo, ou seja, 5RCs. Neste ponto, a corrente deve ter decaído a menos de 1% de seu valor inicial ($e^{-5RC/RC} = e^{-5} = 0{,}0067 = 0{,}01$).

Quando a chave na Figura 2-8a passa para a posição 2, a bateria é removida do circuito e o capacitor torna-se uma fonte de corrente. O fluxo de carga, entretanto, deverá ter direção oposta a que se possuía durante a carga. Então,

$$dq/dt = -i$$

A voltagem inicial do capacitor será igual àquela da bateria. Isto é,

$$V_C = V_i$$

Usando estas equações e o procedimento similar ao anterior, encontramos, para o ciclo de descarga

$$i = -\frac{V_C}{R}e^{-t/RC} \qquad (2\text{-}33)$$

$$v_R = -V_C e^{-t/RC} \qquad (2\text{-}34)$$

e como $V_C = 0 = v_C + v_R$ (Equação 2-26)

$$v_C = V_C e^{-t/RC} \qquad (2\text{-}35)$$

A Figura 2-8c mostra como i, V_R e v_C variam com o tempo.

É importante notar que, em cada ciclo, a variação na voltagem através do capacitor está *fora de fase e atrasada* em relação à corrente e ao potencial através do resistor.

2B-4 Resposta dos Circuitos RC em Série a Sinais de Entrada Senoidais

Nas seções que seguem, será investigada a resposta dos circuitos RC em série a um sinal de voltagem senoidal. O sinal de entrada v_s é descrito pela Equação 2-19; ou seja,

$$v_s = V_p\text{sen}\omega t = V_p\text{sen}2\pi ft \qquad (2\text{-}36)$$

Variações de Fase em Circuitos Capacitivos

Se a chave e a bateria no circuito RC mostrado na Figura 2-8a são substituídos por uma fonte ca senoidal, o capacitor armazena e libera carga continuamente, causando então uma corrente que se alterna em direção e varia continuamente. Aparece uma diferença de fase ϕ entre a corrente e a voltagem, como conseqüência de um tempo finito necessário para carga e descarga do capacitor (veja Figuras 2-8b e 2-8c).

Podemos determinar a magnitude do deslocamento de fase considerando um capacitor em um circuito ideal sem resistência. Primeiramente, combinamos as Equações 2-18 e 2-25 para obter, após rearranjo

$$C\frac{dv_C}{dt} = I_p \operatorname{sen} 2\pi ft \qquad (2\text{-}37)$$

No instante $t = 0$, $v_C = 0$. Então, se reordenarmos esta equação e integrarmos entre os instantes 0 e t, obtemos

$$v_C = \frac{I_p}{C}\int_0^t \operatorname{sen} 2\pi ft\, dt = \frac{I_p}{2\pi fC}(-\cos 2\pi ft)$$

Mas, da trigonometria, temos que $-\cos x = \operatorname{sen}(x - 90)$. Portanto, podemos escrever:

$$v_C = \frac{I_p}{2\pi fC}\operatorname{sen}(2\pi ft - 90) \qquad (2\text{-}38)$$

Comparando a Equação 2-38 com a Equação 2-21, vemos que $I_p/(2\pi fC) = V_p$; logo, a Equação 2-38 pode ser escrita na forma

$$v_C = V_p \operatorname{sen}(2\pi ft - 90) \qquad (2\text{-}39)$$

A corrente instantânea, entretanto, é dada pela Equação 2-18. Ou seja,

$$i = I_p \operatorname{sen} 2\pi ft$$

Quando comparamos as duas últimas equações, encontramos que a voltagem através de um capacitor puro que resulta de um sinal de entrada senoidal é senoidal, mas defasado 90 graus (veja Figura 2-9). Como veremos posteriormente, esta defasagem é menor que 90 graus em um circuito real que também contenha uma resistência.

Reatância Capacitiva

Assim como um resistor, um capacitor durante seu processo de carga impede o fluxo de carga, o que resulta em um contínuo decréscimo da magnitude da corrente. Este efeito resulta da capacidade limitada do dispositivo de manter a carga em uma dada voltagem, conforme observado na expressão $Q = CV$. Em contraste com o resistor, entretanto, a carga do capacitor não gera uma perda permanente de energia na forma de calor. Aqui, a energia armazenada no processo de carga é liberada para o sistema durante a descarga.

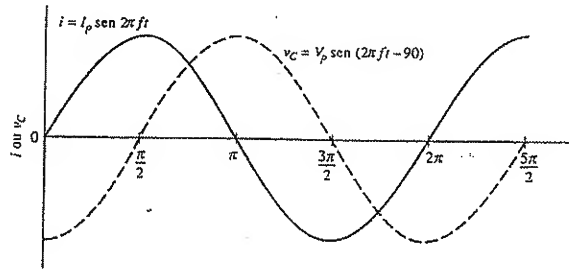


Figura 2-9 Sinais senoidais de corrente i e voltagem v_c em um capacitor.

A lei de Ohm pode ser aplicada aos circuitos capacitivos ca e toma a forma

$$V_p = I_p X_C \qquad (2\text{-}40)$$

onde X_C é a *reatância capacitiva*, uma propriedade de um capacitor que é análoga à resistência de um resistor. Uma comparação das Equações 2-38 e 2-39 mostra, entretanto, que

$$V_p = \frac{I_p}{2\pi fC} = \frac{I_p}{\omega C}$$

Então, a reatância capacitiva é dada por

$$X_C = \frac{V_p}{I_p} = \frac{I_p}{I_p 2\pi fC} = \frac{1}{2\pi fC} = \frac{1}{\omega C} \qquad (2\text{-}41)$$

e X_C tem as dimensões de ohms.

Deve ser observado também que, em contraste com a resistência, a reatância capacitiva é *dependente da freqüência* e torna-se menor em freqüências mais altas; na freqüência igual a zero, X_C torna-se enorme, de forma que o capacitor atua como um isolante para a corrente contínua (desprezando-se a corrente da carga momentânea inicial).

EXEMPLO 2-3

Calcule a reatância de um capacitor de 0,020 μF ($2,0 \times 10^{-8}$ F) para as freqüências de **(a)** 3,0 MHz e **(b)** 3,0 kHz.

(a) Substituindo 3,0 MHz, ou 3×10^6 Hz, na Equação 2-41 resulta

$$X_C = \frac{1}{2 \times 3{,}14 \times 3{,}0 \times 10^6 \times 2{,}0 \times 10^{-8}} = 2{,}7\,\Omega$$

(b) Para 3,0 kHz, ou 3×10^3 Hz,

$$X_C = \frac{1}{2 \times 3{,}14 \times 3{,}0 \times 10^3 \times 2{,}0 \times 10^{-8}} = 2.700\,\Omega \quad \text{ou} \quad 2{,}7\,\text{k}\Omega$$

Impedância em um Circuito RC em Série

A *impedância* Z de um circuito RC é constituída de dois componentes: a resistência do resistor e a reatância do capacitor. Por causa do deslocamento de fase com o último, entretanto, os dois não podem ser combinados diretamente mas precisam ser adicionados vetorialmente, como mostrado na Figura 2-10. Aqui, o ângulo de fase para um elemento capacitivo puro vale –90 graus. Então, o vetor X_C está desenhado perpendicularmente ao vetor R e dirigido para baixo. Do teorema de Pitágoras, a quantidade Z, chamada de *impedância*, é dada por

$$Z = \sqrt{R^2 + X_C^2} \qquad (2\text{-}42)$$

O ângulo de fase é

$$\phi = \operatorname{arc\,tg}\frac{X_C}{R} \qquad (2\text{-}43)$$

Para mostrar como a impedância e o ângulo de fase são dependentes da freqüência, podemos substituir a Equação 2-41 na 2-42 e 2-43, resultando

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2} \qquad (2\text{-}44)$$

e

$$\phi = \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{2\pi fRC} \qquad (2\text{-}45)$$

Observe que a defasagem ϕ da voltagem atrasada em relação à corrente em um circuito RC é dependente da freqüência f, da resistência R e da capacitância C do circuito.

A lei de Ohm para um circuito RC em série pode ser escrita como

$$I_p = \frac{V_p}{Z} = \frac{V_p}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2}} \qquad (2\text{-}46)$$

ou

$$V_p = I_p Z = I_p \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2}$$

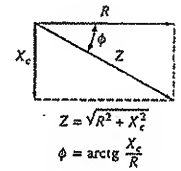


Figura 2-10 Diagrama de vetores para um circuito RC em série.

EXEMPLO 2-4

Uma fonte ca de corrente senoidal tem um pico de voltagem de 20 V quando colocada em série com um resistor de $1,5 \times 10^4\,\Omega$ e um capacitor de 0,0080 μF. Calcule a corrente máxima, ou corrente de pico, o ângulo de fase e a diferença de potencial através de cada componente se a freqüência da fonte for **(a)** 750 Hz e **(b)** 75 kHz.

(a) Para 750 Hz, encontramos por substituição na Equação 2-41

$$X_C = \frac{1}{2\pi fC} = \frac{1}{2\pi \times 750\,\text{Hz} \times 8{,}0 \times 10^{-9}\,\text{F}} = 2{,}7 \times 10^4\,\Omega$$

Da Equação 2-42, temos:

$$Z = \sqrt{(1{,}5 \times 10^4)^2 + (2{,}7 \times 10^4)^2} = 3{,}0 \times 10^4\,\Omega$$

Substituindo na Equação 2-46, resulta:

$$I_p = 20\,\text{V}/3{,}0 \times 10^4\,\Omega = 6{,}6 \times 10^{-4}\,\text{A}$$

Para obter ϕ, empregamos a Equação 2-43. Então,

$$\phi = \operatorname{arc\,tg}\frac{X_C}{R} = \operatorname{arc\,tg}\frac{2{,}7 \times 10^4\,\Omega}{1{,}5 \times 10^4\,\Omega} = 61\,\text{graus}$$

A aplicação da equação para um divisor de voltagem fornece

$$(V_p)_R = V_p \times \frac{R}{Z} = \frac{20\,\text{V} \times 1{,}5 \times 10^4\,\Omega}{3{,}0 \times 10^4\,\Omega} = 10{,}0\,\text{V}$$

$$(V_p)_C = V_p \times \frac{X_C}{Z} = \frac{20\,\text{V} \times 2{,}7 \times 10^4\,\Omega}{3{,}0 \times 10^4\,\Omega} = 18\,\text{V}$$

onde $(V_p)_R$ e $(V_p)_C$ são as voltagens máximas ou de pico através do resistor e do capacitor, respectivamente.

(b) Com um procedimento similar ao do item anterior, são obtidos os seguintes resultados para a freqüência de 75 kHz.

$X_C = 2{,}65 \times 10^2\,\Omega$	$\phi = 1{,}01$ grau
$Z = 1{,}50 \times 10^4\,\Omega$	$(V_p)_R = 20{,}0$ V
$I_p = 1{,}33 \times 10^{-3}$ A	$(V_p)_C = 0{,}353$ V

Algumas propriedades importantes de um circuito RC estão ilustradas através dos resultados obtidos no Exemplo 2-4. Primeiro, a soma das amplitudes máximas de voltagem

para o resistor e o capacitor não são iguais à voltagem máxima da fonte. Em freqüências mais baixas, por exemplo, a soma é igual a 27,2 V comparados com os 20,0 V para a fonte. Esta aparente anomalia se torna compreensiva quando se assume que a voltagem de pico ocorre no resistor antes do que no capacitador, em vista do atraso da voltagem neste último. Em qualquer instante, entretanto, a soma das voltagens *instantâneas* através dos dois elementos é igual a voltagem instantânea da fonte.

Um segundo ponto mostrado pelos dados do Exemplo 2-4 é que a reatância do capacitor é duas ordens de magnitude maior em freqüências mais baixas. Como resultado, a impedância em freqüências mais altas está então associada ao resistor, e a corrente é significativamente maior. Associado com uma diminuição da reatância em freqüências mais altas está a voltagem de 0,35 V através do capacitor enquanto que, para freqüências mais altas, esta vale 17,4 V.

Finalmente, é de interesse determinar a magnitude do atraso da voltagem no capacitor. Em freqüências mais baixas, este atraso é de aproximadamente 60 graus, enquanto que, em freqüências mais altas, é somente de cerca de 1 grau.

2B-5 Filtros Baseados em Circuitos RC

Circuitos RC em série são frequentemente utilizados para atenuar sinais de alta freqüência permitindo a passagem de seus componentes de baixa freqüência (um *filtro passa-baixa*) ou, alternativamente, são usados para reduzir componentes de baixa freqüência enquanto permitindo a passagem de freqüências mais altas (um *filtro passa-alta*). A Figura 2-11 mostra como um circuito *RC* em série pode ser organizado para produzir um filtro passa-alta e um filtro passa-baixa. Em cada caso, as voltagens de entrada e de saída estão indicadas por $(V_p)_i$ e $(V_p)_o$.

Filtros Passa-alta

Para usar um circuito *RC* como um filtro passa-alta, a voltagem de saída é medida através do resistor R (veja Figura 2-11a). A corrente de pico neste circuito pode ser encontrada por substituição na Equação 2-46. Então,

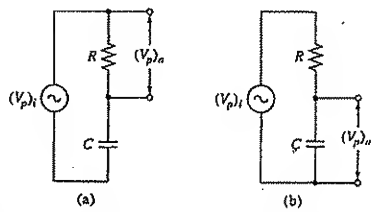


Figura 2-11 Circuitos de filtros: (a) um filtro passa-alta e (b) um filtro passa-baixa.

$$I_p = \frac{(V_p)_i}{Z} = \frac{(V_p)_i}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2}} \qquad (2\text{-}47)$$

Como a voltagem através do resistor está em fase com a corrente,

$$I_p = \frac{(V_p)_o}{R}$$

A razão entre os picos de saída e de entrada para a voltagem é obtida dividindo-se a segunda equação pela primeira e reordenando o resultado. Então,

$$\frac{(V_p)_o}{(V_p)_i} = \frac{R}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2}} = \frac{R}{Z} \qquad (2\text{-}48)$$

Um gráfico desta razão como função da freqüência para um filtro passa-alta típico está mostrado através da curva *A* na Figura 2-12a. Observe que freqüências abaixo de 20 kHz são praticamente removidas do sinal de entrada.

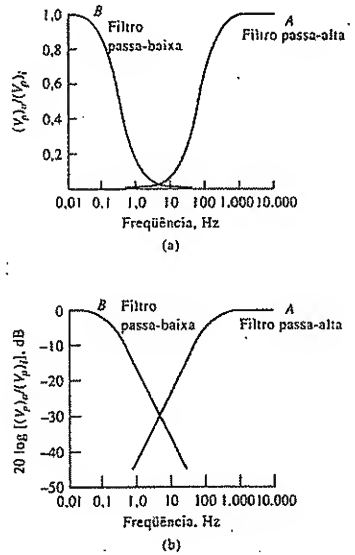


Figura 2-12 (a) Resposta à freqüência de filtros passa-alta e passa-baixa. (b) Diagrama de Bode para filtros passa-alta e passa-baixa. Para o filtro passa-alta, $R = 10$ kΩ e $C = 0{,}1$ μF. Para o filtro passa-baixa, $R = 1$ MΩ e $C = 1$ μF.

Filtros Passa-baixa

Para o filtro passa-baixa mostrado na Figura 2-11b, podemos escrever

$$(V_p)_o = I_p X_C$$

Substituindo a Equação 2-41 temos, após rearranjo,

$$I_p = 2\pi fC(V_p)_o$$

Substituindo a Equação 2-27 resulta após um rearranjo

$$\frac{(V_p)_o}{(V_p)_i} = \frac{I}{(2\pi fC)\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2}} = \frac{X_C}{Z} \qquad (2\text{-}49)$$

A curva *B* na Figura 2-12a mostra a resposta da freqüência de um filtro passa-baixa típico. Os dados para o gráfico foram obtidos com a ajuda da Equação 2-49. Neste caso, os componentes contínuos e de baixa freqüência do sinal de entrada são transferidos ao circuito de saída enquanto que componentes de alta freqüência são efetivamente removidos.

A Figura 2-12b mostra os *diagramas* ou *gráficos de Bode* para os dois tipos de filtros que acabamos de descrever. Os gráficos de Bode são encontrados com freqüência na literatura sobre eletrônica, sendo empregados para mostrar a dependência da razão entre os sinais de entrada e saída em relação a freqüência para vários circuitos, amplificadores e filtros. A quantidade $20\log[(V_p)_o/(V_p)_i]$ fornece o ganho de um amplificador ou filtro em *decibéis*, dB.

Os filtros passa-baixa e passa-alta são de grande importância no projeto de circuitos eletrônicos.

2B-6 Resposta de Circuitos RC a Sinais de Entrada Pulsados

Quando um sinal de entrada pulsado é aplicado a um circuito *RC*, a voltagem através do capacitor e a voltagem através do resistor tomam várias formas, dependendo da relação entre a largura do pulso e a constante de tempo para o circuito. Esses efeitos estão ilustrados na Figura 2-13 na qual o sinal de entrada é uma onda quadrada com uma largura de pulso de t_p segundos. A segunda coluna mostra a variação na voltagem do capacitor como função do tempo, enquanto que a terceira coluna mostra a variação na voltagem do resistor em vários instantes. Na parte de cima dos gráficos (Figura 2-13a), a constante de tempo do circuito é muito maior que a largura de pulso do sinal de entrada. Nestas circunstâncias, o capacitor fica somente parcialmente carregado durante cada pulso. O capacitor descarrega assim que o potencial de entrada retorna ao zero, e resulta um sinal de saída em forma de dente-de-serra. A voltagem através do resistor sob estas circunstâncias atinge instantaneamente o valor máximo e, então, decai de maneira aproximadamente linear durante o tempo de duração do pulso.

A parte inferior do gráfico (Figura 2-13c) ilustra os sinais de saída quando a constante de tempo do circuito é muito menor que a largura do pulso. A carga do capacitor cresce rapidamente e aproxima-se da carga total quase ao final do pulso. Como conseqüência, o potencial através do resistor decai rapidamente a zero após seu crescimento inicial. Quando v_i chega a zero, o capacitor descarrega imediatamente; o sinal de saída através do resistor atinge seu pico negativo e depois, rapidamente, aproxima-se de zero.

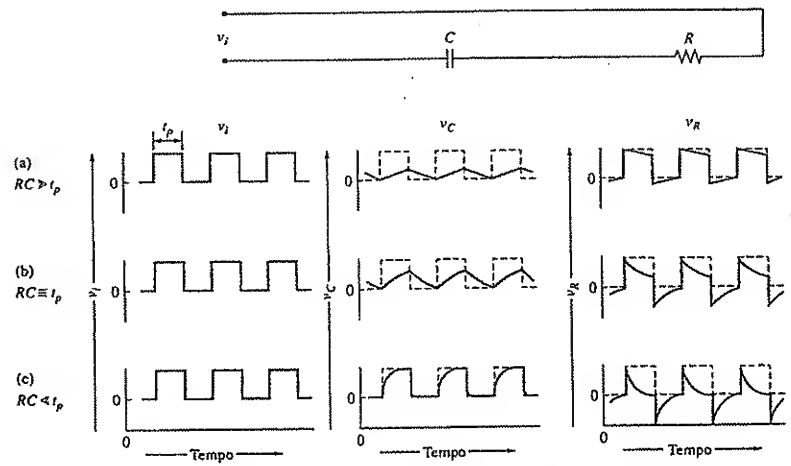


Figura 2-13 Sinais de saída v_r e v_c para sinais de entrada pulsados v (a) constante de tempo >> largura de pulso t_p; (b) constante de tempo = t_p; (c) constante de tempo << t_p.

Essas várias formas de onda de saída encontram aplicações em circuitos eletrônicos. O sinal de saída de voltagem com máximos de formas agudas mostrado na Figura 2-13c é particularmente importante em circuitos de ajuste de velocidade e de disparo.

2B-7 Medidas de Corrente, Voltagem e Impedância em Circuitos de Corrente Alternada

Medidas de corrente, voltagem e impedância em circuitos ca são realizadas com um *multímetro digital*. Os multímetros digitais são instrumentos sofisticados que permitem medidas tanto de potenciais e correntes ca como cc, além de medidas de resistências ou impedâncias em vários intervalos de grandeza. Conforme mostrado na Figura 2-14, os multímetros digitais foram desenvolvidos tomando como base os voltímetros digitais cc, que foram discutidos na Seção 2A-3. Neste tipo de medidor, circuitos similares àqueles mostrados na Figura 2-4 são usados com o sinal de saída desses circuitos passando por um conversor ca/cc antes de serem digitalizados e apresentados.

2C SEMICONDUTORES E DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

Os circuitos eletrônicos usualmente contêm um ou mais dispositivos não-lineares, tais como transistores, diodos semicondutores e tubos de gases ou tubos evacuados.[5] Em contraste com outros componentes de circuitos, como resistores, capacitores e indutores, as voltagens ou correntes de entrada e de saída dos dispositivos não-lineares não são proporcionalmente lineares entre si. Como conseqüência, os componentes não-lineares podem ser projetados para transformar um sinal elétrico de ca a cc (*retificação*) ou o inverso, para amplificar ou atenuar uma voltagem ou corrente (*modulação da amplitude*), ou para alterar a freqüência de um sinal ca (*modulação da freqüência*).

Historicamente, os tubos de vácuo ou as válvulas eletrônicas eram os dispositivos não-lineares predominantemente usados em circuitos eletrônicos. Por volta de 1950, entretanto, os tubos foram repentinamente e quase que completamente substituídos por *transistores e diodos baseados em semicondutores*, que tinham a vantagem de serem de baixo custo, baixo consumo de potência, pouca geração de calor, vida longa e compactos. A era dos transistores individuais ou discretos foi notavelmente curta, entretanto, e a eletrônica está agora baseada em *circuitos integrados*, que contêm até um milhão de transistores, resistores, capacitores e condutores em um único e minúsculo *chip* semicondutor. Os circuitos integrados permitem ao cientista ou ao engenheiro projetar e construir instrumentos relativamente sofisticados, munidos somente de suas propriedades funcionais e características de entrada e de saída mas sem o conhecimento detalhado dos circuitos eletrônicos internos de cada *chip*.

Nesta seção, examinaremos alguns dos componentes mais comuns que constituem os circuitos eletrônicos. Examinaremos, então, alguns dispositivos que são partes importantes da maioria dos instrumentos eletrônicos.

Um semicondutor é um material cristalino com uma condutividade entre a de um condutor e a de um isolante. Há muitos tipos de materiais semicondutores, incluindo compostos de silício e germânio; compostos intermetálicos, tais como carbeto de silício e arseneto de gálio; e uma variedade de compostos orgânicos. Dois materiais semicondutores que têm tido larga aplicação em dispositivos eletrônicos são germânio e silício cristalinos. Limitaremos nossa discussão a essas substâncias.

[5] Para mais informações sobre componentes e circuitos eletrônicos modernos, veja H. V. Malmstadt, C. G. Enke e S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994; A. J. Diefenderfer e B. E. Holton, *Principles of Electronic Instrumentation*, 3a. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1994; J. J. Brophy, *Basic Electronics for Scientists*, 5a. ed. New York: McGraw-Hill, 1990; P. Horowitz e W. Hill, *The Art of Electrônics*, 2a. ed. New York: Cambridge University Press, 1989.

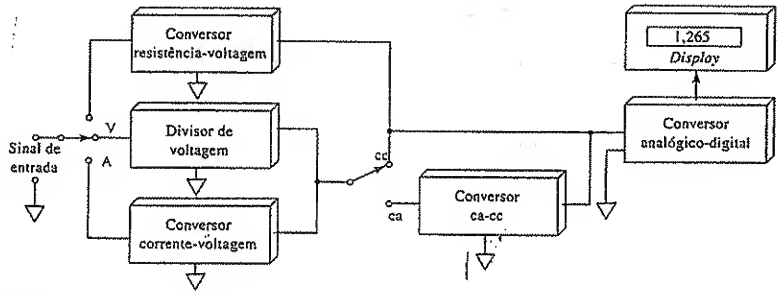


Figura 2-14 Diagrama de blocos de um multímetro digital *(de H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch,* Electronics and Instrumentation for Scientists. *Menlo Park, CA: Benjamin/Cummings, 1981; com permissão)*

2C-1 Propriedades de Semicondutores de Silício e de Germânio

Silício e germânio são elementos do Grupo IV e, portanto, têm quatro elétrons de valência disponíveis para a formação de ligações. Em um cristal de silício, cada um dos elétrons de um átomo de silício forma uma ligação covalente com um elétron de outro átomo. Então, em princípio, não há elétrons livres no silício cristalino e se esperaria que o material fosse um isolante. Entretanto, na temperatura ambiente, ocorre agitação térmica suficiente para liberar ocasionalmente um elétron de seu estado ligado, deixando-o livre para mover-se através da rede cristalina e, então, conduzir eletricidade. Essa *excitação* térmica de um elétron deixa uma região carregada positivamente, denominada *lacuna*, associada ao átomo de silício. A lacuna, entretanto, assim como o elétron, também é móvel, e também contribui para a condutância elétrica do cristal. O mecanismo do movimento da lacuna ocorre em etapas; um elétron ligado da vizinhança de um átomo de silício salta para uma região deficiente de elétrons, deixando então uma lacuna positiva em seu rastro. Dessa forma, a condução por um semicondutor envolve o movimento de elétrons térmicos em uma direção e de lacunas em outra.

A condutividade de um cristal de silício ou germânio pode ser grandemente aumentada por *dopagem*, um processo em que uma quantidade mínima e controlada de uma impureza é introduzida, usualmente por difusão, em um cristal de germânio ou silício aquecido. Tipicamente, um semicondutor de silício ou germânio é dopado com um elemento do Grupo V, como arsênio ou antimônio, ou com um elemento do Grupo III, como índio ou gálio. Quando um átomo de um elemento do Grupo V substitui um átomo de silício na rede, um elétron não-ligado é introduzido na estrutura; somente uma pequena quantidade de energia térmica é então necessária para liberar este elétron para a condução. Observe que o íon positivo resultante do Grupo V não fornece uma lacuna *móvel* pois há uma pequena tendência para os elétrons moverem-se de uma ligação covalente de silício para esta posição não-ligada. Um semicondutor que tenha sido dopado e que tenha, portanto, elétrons não-ligados é denominado de tipo *n* (tipo negativo) pois elétrons carregados negativamente são os *portadores majoritários* de carga. As lacunas existem mesmo se o cristal não tiver sido dopado, e estão associadas aos átomos de silício, mas seu número é muito pequeno comparado com o número de elétrons; então, os buracos representam os *portadores minoritários* em um semicondutor tipo *n*.

Um semicondutor tipo *p* (tipo positivo) é formado quando silício ou germânio é dopado com um elemento do Grupo III, que contém somente três elétrons de valência. Aqui, as lacunas são introduzidas quando os elétrons dos átomos de silício contíguos saltam para um orbital vazio associado com o átomo da impureza. Observe que este processo transfere a carga negativa aos átomos do Grupo III. O movimento de lacunas de um átomo de silício a outro átomo de silício, como descrito anteriormente, constitui uma corrente na qual os portadores majoritários são positivos. Os buracos apresentam mobilidade menor que os elétrons livres; então, a condutividade de um semicondutor tipo *p* é inerentemente menor que a de um do tipo *n*.

2C-2 Diodos Semicondutores

Um *diodo* é um dispositivo não-linear que tem uma condutância maior em uma direção do que em outra. Diodos úteis são fabricados formando-se regiões tipo *n* e tipo *p* adjacentes dentro de um cristal de germânio ou de silício; a interface entre estas regiões é denominada junção *pn*.

Propriedades de uma Junção pn

A Figura 2-15a mostra a seção transversal de uma junção *pn*, a qual é formada difundindo-se um excesso de uma impureza tipo *p*, como índio, em um minúsculo *chip* que tenha sido dopado com uma impureza tipo *n*, como antimônio. Uma junção desse tipo permite o movimento de lacunas da região *p* para a região *n* e o movimento de elétrons na direção inversa. Como as lacunas e os elétrons se difundem em direções opostas, é criada uma região onde quase não há portadores de carga móveis e que, portanto, tem alta resistência. Esta região, chamada de *região de depleção* ou *região de esgotamento*, está representada na Figura 2-15d. Como existe uma separação de cargas através da região de depleção, desenvolve-se uma diferença de potencial através desta, o que causa a migração de lacunas e de elétrons em direções opostas. A corrente que resulta da difusão de lacunas e elétrons está contrabalançada pela corrente produzida pela migração de portadores no campo elétrico; logo, não há corrente resultante. A magnitude da diferença de potencial através da região de depleção depende da composição do material usado na junção *pn*. Para diodos de silício, a diferença de potencial é de cerca de 0,6 V, e para o germânio, é de cerca de 0,3 V. Se um potencial positivo é aplicado através de um junção *pn*, aparece uma pequena resistência à corrente na direção do material tipo *p* para o tipo *n*. Por outro lado, a junção *pn* oferece uma alta resistência ao fluxo de lacunas na direção oposta e é, então, um retificador de corrente.

A Figura 2-15b ilustra o símbolo para um diodo. A flecha aponta na direção de baixa resistência para correntes positivas. A porção triangular do símbolo do diodo pode ser imaginado como um indicador da direção da corrente em um diodo que esteja conduzindo.

A Figura 2-15c mostra o mecanismo de condução de carga quando a região *p* torna-se positiva em relação à região *n* pela aplicação de um potencial; este processo denomina-se *polarização direta*. Aqui, as lacunas na região *p* e o excesso de elétrons na região *n*, que são os portadores majoritários nas duas regiões, movem-se sob a influência do campo elétrico através da junção, na qual se combinam e então aniquilam-se uns aos outros. O terminal negativo da

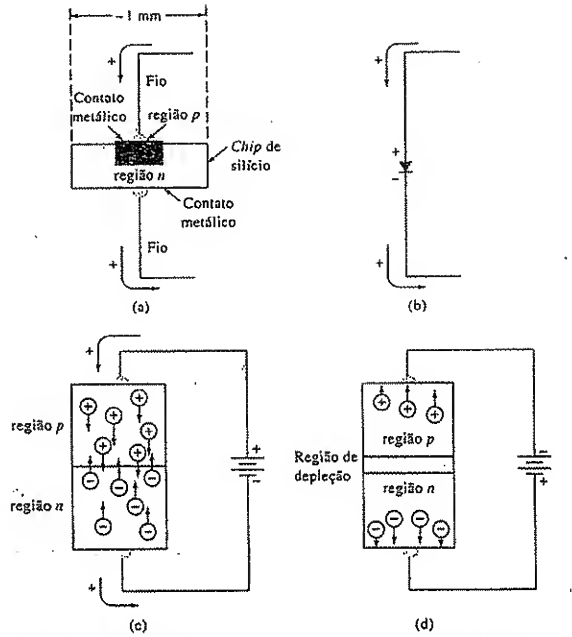


Figura 2-15 Um diodo de junção *pn*. (a) Aparência física de um diodo formado pela difusão de uma impureza tipo *p* em um semicondutor tipo *n*, (b) símbolo para um diodo, (c) corrente de polarização direta, (d) resistência à corrente de polarização inversa.

bateria injeta novos elétrons na região *n*, que podem, então, continuar o processo de condução. O terminal positivo, por outro lado, remove elétrons da região *p*, criando assim novas lacunas que são livres para migrar através da junção *pn*.

Quando o diodo é de *polarização inversa*, como na Figura 2-15d, os portadores majoritários de carga em cada região se dirigem para a junção para formar a camada de depleção, que contém poucas cargas. Somente a pequena concentração de portadores minoritários presentes em cada região se dirige para a junção e cria, assim, uma corrente. Conseqüentemente, a condutância para a polarização inversa é tipicamente 10^{-6} a 10^{-8} vezes inferior à condutância para a polarização direta.

Curvas Corrente-Voltagem para Diodos Semicondutores

A Figura 2-16 mostra o comportamento de um semicondutor típico para os processos de polarização direta e polarização inversa. Em caso de polarização direta, a corrente aumenta quase que exponencialmente com a voltagem; geralmente, resultando em correntes de vários ampères. Para um diodo de germânio em caso de polarização inversa, uma corrente da ordem de dezenas de microampères é observada em um considerável intervalo de voltagem. A corrente inversa para um diodo de silício é da ordem de nanoampères. Nesta região da curva característica do diodo, a condução ocorre através de portadores minoritários. Normalmente, essa corrente inversa não apresenta nenhuma conseqüência. Entretanto, à medida que o potencial inverso aumenta, chega-se a uma *voltagem de ruptura* na qual a corrente inversa aumenta abruptamente até valores muito altos. Lacunas e elétrons, formados pela ruptura de ligações covalentes do semicondutor, são acelerados pelo campo produzindo elétrons e lacunas adicionais por colisão. Além disso, o tunelamento mecânico-quântico dos elétrons através da camada de junção contribui para o aumento da condutância. Esta condução, se suficientemente grande, pode resultar em aquecimento e dano ao diodo. A voltagem na qual ocorre o aumento acentuado da corrente sob processo inverso é chamada de *voltagem de ruptura Zener*. Controlando-se a espessura e o tipo de camada de junção, podem ser conseguidas voltagens de ruptura Zener, que vão de poucos a várias centenas de volts. Como veremos, esse fenômeno tem importantes aplicações práticas em fontes de voltagem de precisão.

2C-3 Transistores

O transistor é o dispositivo semicondutor básico de amplificação e de chaveamento. Este dispositivo desempenha a

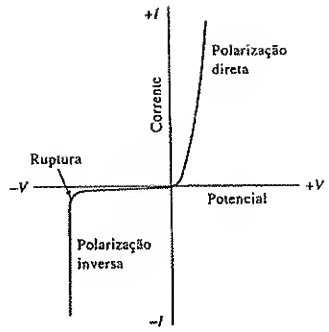


Figura 2-16 Características de corrente-voltagem para um diodo semicondutor de silício *(observe que, para maior clareza, a pequena corrente sob polarização inversa, antes da ruptura, foi exagerada).*

mesma função que o tubo amplificador de vácuo ou válvula eletrônica amplificadora dos anos passados – isto é, fornece um sinal de saída cuja magnitude é significativamente maior que o sinal de entrada. Vários tipos de transistores estão disponíveis; os dois mais usados, o *transistor de junção bipolar* e o *transistor de efeito de campo*, serão descritos aqui.

Transistores de Junção Bipolar (BJT)

Transistores de junção bipolar (em inglês, *bipolar junction transistor* – BJT) podem ser encarados como dois diodos semicondutores colocados costa a costa. O transistor *pnp* consiste de uma camada muito fina de uma região tipo *n* entre duas regiões tipo *p*; o transistor *npn* tem a estrutura inversa. Os transistores de junção bipolar são construídos de várias maneiras, duas das quais estão ilustradas na Figura 2-17. Na figura, observa-se, no lado direito, os símbolos para os tipos de transistores *pnp* e *npn*. Nestes símbolos, a flecha na frente do emissor indica o sentido positivo da corrente. Então, no tipo *pnp*, há uma corrente positiva do emissor para a base; o inverso é verdadeiro para o tipo *npn*.

Características Elétricas de um Transistor de Junção Bipolar

A discussão que segue terá como foco o comportamento de um transistor de junção bipolar tipo *pnp*. Deve ser observado que um tipo *npn* atua analogamente ao transistor *pnp*, exceto pela direção da corrente, que é oposta à do último.

Quando um transistor é usado em um dispositivo eletrônico, um de seus terminais é conectado à entrada e o segundo serve como saída; o terceiro terminal é conectado a ambos e é o terminal *comum*. Três configurações são então possíveis: um emissor comum, um coletor comum e uma base comum. A configuração de emissor comum tem tido maior aplicação em amplificação e será considerada em detalhes.

A Figura 2-18 ilustra a amplificação da corrente que ocorre quando um transistor *pnp* é usado no modo de emissor comum. Uma pequena corrente cc de entrada I_B, que será amplificada, é introduzida no circuito emissor-base; esta corrente está indicada como corrente da base na figura. Como veremos depois, uma corrente ca também pode ser amplificada superpondo-se a I_B. Após a amplificação, o componente cc pode então ser removido com um filtro.

O circuito emissor-coletor é alimentado por uma fonte de energia cc, tal como descrito na Seção 2D. Tipicamente, a fonte de energia fornece potenciais entre 9 e 30 V.

Observe que, como mostrado pela extensão das flechas, a corrente I_C do coletor ou de saída é significativamente maior que a corrente de entrada de base I_B. Além disso, a magnitude da corrente do coletor é diretamente proporcional à corrente de entrada. Isto é,

$$I_C = \beta I_B \qquad (2\text{-}50)$$

onde a constante de proporcionalidade β é o *ganho de corrente*, que é uma medida da amplificação da corrente que ocorreu. Valores de β para transistores típicos estão no intervalo de 20 a 200.

É importante observar que um transistor de junção bipolar requer uma corrente de entrada ou de saída da base para iniciar a condução entre o emissor e o coletor. Conse-

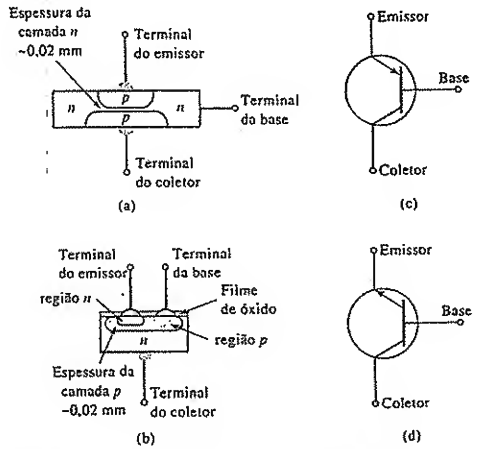


Figura 2-17 Dois tipos de transistores de junção bipolar. Os detalhes de fabricação são mostrados em (a) para um transistor de junção bipolar *pnp* de liga e em (b) para um transistor *npn* planar. Os símbolos para um transistor de junção bipolar *pnp* e *npn* estão mostrados em (c) e (d), respectivamente *(observe que os transistores de junção de liga podem também ser fabricados como tipos* npn *e os transistores planares como* pnp*).*

qüentemente, circuitos construídos com transistores de junção bipolar drenam correntes significativas de suas fontes de energia durante a operação. Logo, descreveremos outro tipo de transistor, o transistor de efeito de campo, que requer corrente quase nula para sua operação.

Mecanismo de Amplificação com um Transistor de Junção Bipolar

Deve ser observado que a interface emissor-base do transistor mostrado na Figura 2-18 constitui uma junção *pn* direta similar em comportamento àquela mostrada na Figura 2-15c, enquanto a região base-coletor é uma junção *pn* inversa similar ao circuito mostrado na Figura 2-15d. Em condições de polarização direta, desenvolve-se uma corrente I_B significativa quando um sinal de entrada de poucos décimos de volts é aplicado (veja Figura 2-16). Em contraste, a corrente, através da junção coletor-base de polarização inversa, é inibida pela migração de portadores majoritários para longe da junção, conforme mostrado na Figura 2-15d.

Na fabricação de um transistor *pnp*, a região *p* é propositadamente muito mais intensamente dopada que a região *n*. Como conseqüência, a concentração de lacunas da região *p* é 100 ou mais vezes maior que a concentração de elétrons móveis na camada *n*. Então, a fração de corrente transportada pelas lacunas é talvez 100 vezes maior que a fração transportada pelos elétrons.

Voltando outra vez à Figura 2-18, as lacunas são formadas na junção emissora tipo *p* através da remoção de elétrons pelas duas fontes cc, ou seja, o sinal de entrada e a fonte de energia. Essas lacunas podem mover-se em regiões muitos finas da base tipo *n* onde algumas se combinarão com os elétrons vindos da fonte de entrada; resultando na corrente da base I_B. A maioria das lacunas, entretanto, se dirigirá através da camada estreita da base e será atraída para a junção negativa do coletor, onde podem combinar-se com elétrons da fonte de energia, resultando a corrente do coletor I_C.

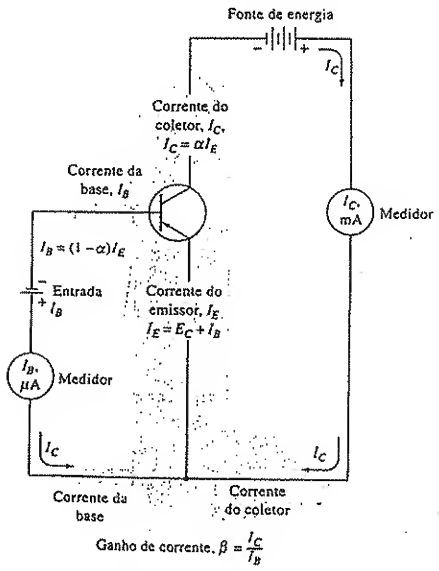


Figura 2-18 Correntes em um circuito contendo um transistor de emissor comum. Normalmente, $\alpha = 0{,}95$ a $0{,}995$ e $\beta = 20$ a 200.

É importante observar que a magnitude da corrente do coletor é determinada pelo número de lacunas portadoras de corrente disponíveis no emissor. Então, quando a corrente de base dobra, o mesmo ocorre com a corrente do coletor. Esta relação leva à amplificação de corrente apresentada pelo transistor de junção bipolar.

Transistores de Efeito de Campo

Vários tipos de transistores de efeito de campo (em inglês, *field-effect transistors FET*) têm sido desenvolvidos e são amplamente usados em circuitos integrados. Um deles, o transistor de efeito de campo de porta isolada, resultou da necessidade do aumento da resistência de entrada dos amplificadores. Os transistores de efeito de campo de porta isolada têm impedâncias de entrada que estão na faixa de 10^9 a $10^{14}\Omega$. Esse tipo de transistor é mais comumente denominado de transistor de efeito de campo de semicondutor metal-óxido, o MOSFET (o acrônimo, em inglês, para *metal oxide semiconductor field-effect transistor).*

A Figura 2-19a mostra as características estruturais de um MOSFET de *canal n*. Duas regiões *n* isoladas são formadas em um substrato tipo *p*. A cobertura de ambas é uma camada fina de dióxido de silício altamente isolante, que depois pode ser coberta com uma camada protetora de nitreto de silício. São feitas aberturas através dessas camadas, de modo que o contato elétrico pode ser feito para duas regiões *n*. Dois contatos adicionais são formados, um para o substrato e outro para a superfície da camada isolante. O contato com a camada isolante é chamado de porta porque o potencial deste contato determina a magnitude da corrente positiva entre o dreno e a fonte. Observe que a camada isolante de dióxido de silício entre o terminal da porta e o substrato é responsável pela alta impedância de um MOSFET.

Na ausência de um potencial de porta, não se desenvolve uma corrente entre o dreno e a fonte porque uma das duas junções *pn* está sempre em modo de polarização inversa, independentemente do sinal do potencial V_{DS}. Os dispositivos MOSFET são preparados para operar ou no *modo reforçado* ou no *modo de depleção*. O primeiro tipo é mostrado na Figura 2-19a, no qual o aumento na corrente é obtido pela aplicação de um potencial positivo à porta. Conforme mostrado anteriormente, esse potencial positivo induz um *canal* negativo de substrato imediatamente abaixo da camada de dióxido de silício que cobre o eletrodo da porta. O número de cargas negativas aqui, e então a corrente, aumenta à medida que a voltagem da porta V_{GS} aumenta. A magnitude deste efeito está demonstrada na Figura 2-19c. Também estão disponíveis os dispositivos MOSFET que operam no modo reforçado com canal *p* nos quais as regiões *p* e *n* são inversas às da Figura 2-19a.

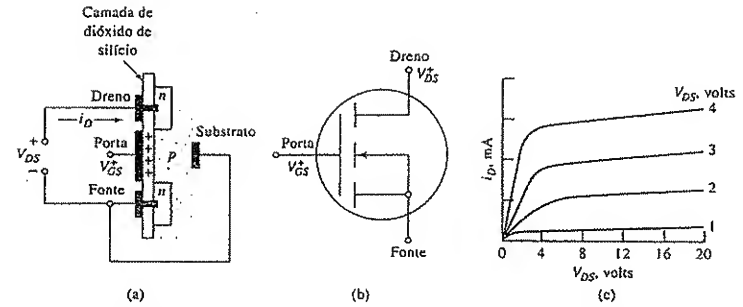


Figura 2-19 Um MOSFET com canal *n*, no modo de reforço (*enhancement*, em inglês). (a) Estrutura, (b) símbolo, (c) características de desempenho.

Os dispositivos MOSFET no modo de depleção são projetados para conduzir na *ausência* de uma voltagem da porta e tornam-se não-condutores à medida que o potencial é aplicado. Um MOSFET de canal *n* deste tipo é similar, em construção, ao transistor mostrado na Figura 2-19a, exceto que as duas regiões *n* estão agora conectadas por um canal estreito de semicondutor tipo *n*. A aplicação de uma voltagem negativa em V_{DS} repele os elétrons para fora do canal e então diminui a condução através do canal. É importante observar que, para iniciar a condução entre a fonte e o dreno de um dispositivo MOSFET, uma corrente virtualmente igual a zero necessita ser aplicada à sua porta. Esta demanda desprezível de energia contrasta com aquela dos transistores de junção bipolar. Esta característica de baixo consumo de energia dos transistores de efeito de campo os torna ideais para aplicações portáteis que requeiram o uso de uma bateria como fonte de energia.

2D FONTES DE ENERGIA E REGULADORES

Geralmente, os instrumentos de laboratório requerem uma fonte cc para operar os amplificadores e outros componentes reativos. A fonte mais conveniente de energia elétrica, entretanto, é usualmente os 110 V ca fornecidos pelas companhias distribuidoras de energia. Como está mostrado na Figura 2-20, as fontes de energia dos laboratórios aumentam ou diminuem o potencial da estação geradora (da rede externa), retificando a corrente, que apresenta então polaridade única e, finalmente, filtram o sinal de saída de modo a fornecer um sinal aproximadamente cc. A maioria das fontes de energia também contém um regulador de voltagem que mantém a voltagem de saída a um nível constante desejado.

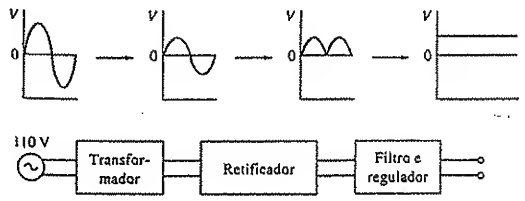


Figura 2-20 Diagrama mostrando os componentes de uma fonte de voltagem e seus efeitos sobre um sinal.

2D-1 Transformadores

Aumenta-se ou diminui-se facilmente a voltagem nos circuitos de corrente alternada por meio de um transformador de energia, como mostrado esquematicamente na Figura 2-21. O campo magnético variável formado em torno da bobina *primária* no dispositivo de corrente alternada de 110 V induz uma corrente alternada nas bobinas *secundárias*; o potencial V_x através de cada uma das bobinas é dado por

$$V_x = 110 \times N_2/N_1$$

onde N_2 e N_1 são o número de voltas nas bobinas secundária e primária, respectivamente. Fontes de energia com múltiplas derivações, assim como na Figura 2-21, estão disponíveis comercialmente; muitas combinações de voltagem podem então ser obtidas. Desta forma, um único transformador pode servir como uma fonte de energia para vários componentes de um instrumento.

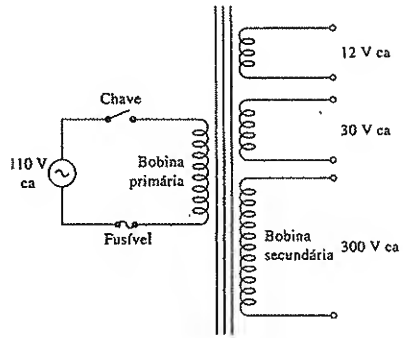


Figura 2-21 Diagrama esquemático de um transformador típico com múltiplos enrolamentos secundários.

2D-2 Retificadores e Filtros

A Figura 2-22 mostra três tipos de retificadores e formas de sinais de saída. Cada um deles usa um diodo semicondutor (veja Seção 2C-2) para bloquear a corrente em uma direção e para permitir a passagem em direção oposta. Para minimizar as flutuações de corrente apresentadas na Figura 2-14, a saída de um retificador é usualmente filtrada colocando-se uma grande capacitância em paralelo com uma carga resistiva R_L, conforme está mostrado na Figura 2-23. A carga e descarga do capacitor tem o efeito de atenuar as variações, reduzindo-as a *ondulações* (*ripple*, em inglês) relativamente pequenas. Em algumas aplicações, um indutor em série e um capacitor em paralelo com a carga serve de filtro; esse tipo de filtro é conhecido como uma *seção L*. Através da escolha adequada da capacitância e da indutância, a intensidade de pico a pico da ondulação pode ser reduzida a faixas de milivolts ou menos.

2D-3 Reguladores de Voltagem

Freqüentemente, os componentes de instrumentos requerem voltagens cc que são constantes e independentes da corrente. Os reguladores de voltagem servem para este propósito. A Figura 2-24 ilustra um regulador de voltagem simples que utiliza um *diodo Zener*, uma junção *pn* projetada para operar sob condições de ruptura; observe o símbolo especial para este tipo de diodo. Na Figura 2-16, pode ser observado que a um certo valor de polarização reversa um diodo semicondutor experimenta uma ruptura abrupta e, em conseqüência, a corrente varia subitamente. Por exemplo, sob condições de ruptura, uma variação de potencial de 0,1 V ou menor pode resultar em uma variação de corrente de 20 a 30 mA. Diodos Zener, com uma variedade de voltagens de ruptura especificadas, estão disponíveis comercialmente.

Em reguladores de voltagem, um diodo Zener é escolhido de forma que opere sempre sob condições de ruptura; isto é, a voltagem de entrada a ser regulada é maior que a voltagem de ruptura. Para o regulador mostrado na Figura 2-24, um aumento na voltagem resulta em um aumento na corrente através do diodo. Entretanto, por causa da inclinação acentuada da curva corrente-voltagem na região de ruptura (Figura 2-16), a queda de voltagem através do diodo, e então a carga é visivelmente constante.

Os reguladores modernos de voltagem baseados em circuitos integrados empregam as propriedades dos diodos Zener para fornecer voltagens de referência estáveis. Essas voltagens são usadas em conjunto com um circuito de realimentação e transistores de potências para criar fontes de

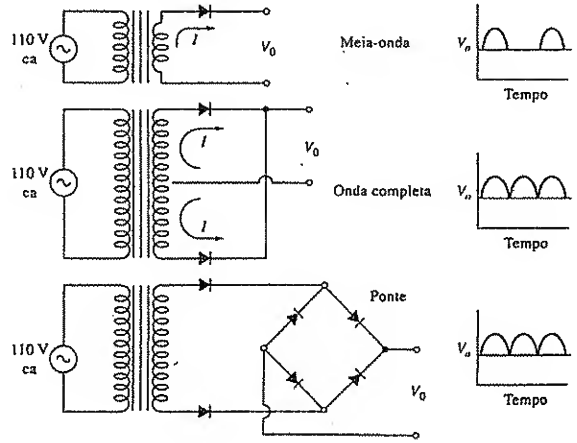


Figura 2-22 Três tipos de retificadores.

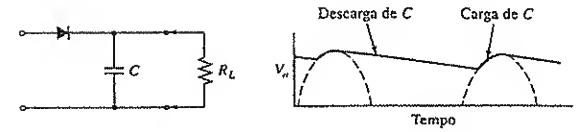


Figura 2-23 Filtrando a saída de um retificador.

energia reguladas em ±10 mV ou melhor. Tais reguladores dispõem de três terminais: entrada, saída e comum ao circuito. A saída de uma fonte de energia retificada e filtrada pode ser conectada a um regulador de voltagem de três terminais para produzir uma fonte que é estável com relação a flutuações de temperatura e que automaticamente se desliga quando a corrente de carga excede seu limite máximo, que é de um ampère na maioria dos circuitos empregados. Os circuitos integrados reguladores de voltagem são encontrados nas fontes de energia da maioria dos dispositivos eletrônicos.

Os reguladores desse tipo têm a desvantagem de dissipar uma potência considerável, de forma que, com a proliferação dos computadores e de outros dispositivos eletrônicos, tornou-se desejável reguladores de voltagem mais eficientes. A solução dessa dificuldade adveio dos *reguladores por chaveamento*, que fornecem energia para a carga somente quando necessário enquanto mantêm a voltagem constante. A maioria das fontes de energia dos computadores contém reguladores chaveados. Os detalhes de operação dessas fontes de energia chaveadas estão além do escopo de nossa discussão, mas seus detalhes principais de operação são discutidos nas referências bibliográficas gerais fornecidas no início deste capítulo.

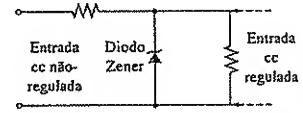


Figura 2-24 Um regulador de voltagem estabilizada Zener.

2E DISPOSITIVOS DE SAÍDA

Nesta seção, são descritos três dispositivos de saída, entre eles, o tubo de raios catódicos, o registrador de laboratório e o mostrador alfanumérico (*display*).

2E-1 Osciloscópios

O osciloscópio é um dos mais úteis e versáteis instrumentos de laboratório que utiliza um tubo de raios catódicos como dispositivo de saída. São fabricados tanto osciloscópios analógicos como digitais. Os osciloscópios são usados quando é necessário um processamento sofisticado de sinais. Os osciloscópios analógicos são geralmente mais simples que os digitais, são usualmente portáteis e mais fáceis de serem usados, mais baratos, custando aproximadamente US$ 500,00. Restringiremos nossa discussão aos instrumentos analógicos simples. O diagrama de blocos na Figura 2-25 mostra os componentes principais de um instrumento deste tipo e os caminhos que o sinal percorre em seus vários componentes. A apresentação final é provida por um tubo de raios catódicos.

Tubos de Raios Catódicos

A Figura 2-26 mostra um diagrama de blocos no qual aparecem os componentes principais de um tubo de raios catódicos. Aqui, o *display* é formado pela interação entre elétrons de um feixe colimado e o recobrimento fosforescente do interior de uma superfície curva ampla de um tubo evacuado. O feixe de elétrons é formado em um cátodo aquecido, que é mantido em potencial negativo em relação ao ânodo. Um

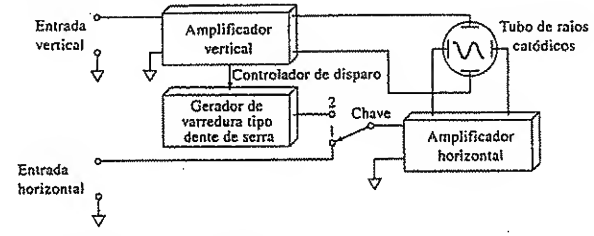


Figura 2-25 Componentes básicos de um osciloscópio analógico.

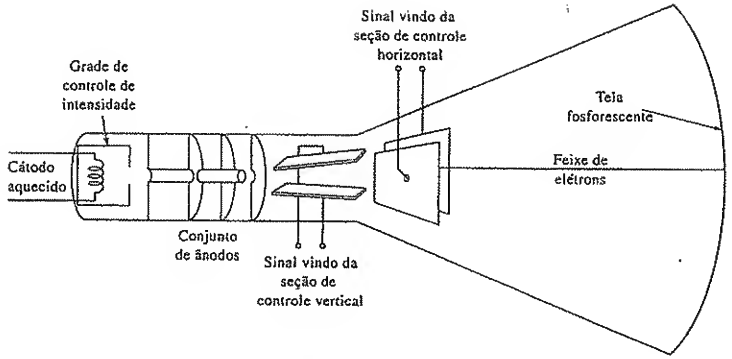


Figura 2-26 Diagrama esquemático de um tubo de raios catódicos.

conjunto de ânodos múltiplos focalizadores produz um feixe estreito de elétrons que são acelerados através de um potencial de vários milhares de volts. Na ausência de sinais de entrada, o feixe aparece como um pequeno ponto brilhante no centro da tela.

Placas de Controle Horizontal e Vertical. Os sinais de entrada são aplicados aos dois conjuntos de placas, uma que defl ete o feixe horizontalmente e outra verticalmente. Então, girando a chave que na Figura 2-25 está na posição 1, é possível apresentar na face de um tubo de raios catódicos um gráfico *xy* de dois sinais relacionados. Como a tela é fosforescente, o movimento do ponto aparece como um traço iluminado contínuo que desaparece após um breve período.

O meio mais comum de operar um tubo de raios catódicos é fazer o ponto varrer periodicamente, a uma velocidade constante, o eixo central horizontal do tubo, aplicando uma varredura de sinal tipo dente de serra às placas de deflexão horizontal. O osciloscópio pode ser operado desse modo quando a chave na Figura 2-25 é colocada na posição 2. Assim, o eixo horizontal do *display* corresponde ao tempo. A aplicação de um sinal periódico às placas verticais do *display* permite o aparecimento de uma onda periódica. A maioria dos osciloscópios analógicos tem velocidades de varredura com um intervalo variando entre 1 μs/cm e 1 ns/cm. Comumente, a velocidade de varredura pode ser diminuída por fatores de 10 até o intervalo de velocidade atingir valores de segundos por centímetro.

A seção de controle horizontal da maioria dos osciloscópios, se desejado, pode ser controlada por um sinal externo ao invés do sinal interno tipo dente-de-serra. Nesse modo de operação, o osciloscópio torna-se um sistema que apresenta gráficos *xy* mostrando a relação entre os dois sinais de entrada.

Controle de Disparo. Para mostrar um sinal repetitivo, tal como uma onda senoidal, de forma estacionária na tela, é essencial que cada varredura comece em uma posição idêntica no perfil do sinal – por exemplo, em um máximo, um mínimo, quando este cruza o zero, ou em uma mudança abrupta. A sincronização geralmente é conseguida através da mistura de uma fração do sinal teste com o sinal de varredura de modo a produzir uma variação de voltagem abrupta (*spike*, em inglês), para cada máximo ou seus múltiplos. Essa variação abrupta serve para disparar o processo de varredura. Então, a forma da onda pode ser observada como uma imagem fixa na tela.

Os osciloscópios são extremamente úteis em uma variedade de aplicações de diagnóstico e de apresentação. Podem ser usados para visualizar os perfis dos sinais de transdutores ao longo do tempo, para comparar as relações entre formas de ondas repetitivas em circuitos processadores de sinais analógicos ou para revelar ruídos de alta freqüência ou outros sinais de interesse que não podem ser observados utilizando-se um multímetro digital ou outro dispositivo de medida cc. O osciloscópio é uma ferramenta essencial para diagnóstico no laboratório de instrumentação.

2E-2 Registradores[6]

O registrador típico de laboratório é um exemplo de um *servosistema* (um sistema de controle automático), um dispositivo de estado nulo que compara dois sinais e então faz um ajuste mecânico que reduz a diferença entre eles a zero; isto é, o servosistema busca continuamente a condição de saída nula.

No registrador de laboratório, mostrado esquematicamente na Figura 2-27, o sinal a ser registrado, V_x, é comparado continuamente com a saída de um potenciômetro alimentado por um sinal de referência, V_{ref}. Na maioria dos registradores modernos, o sinal de referência é gerado por um circuito de referência regulador de voltagem, um diodo Zener termocompensado, que fornece um potencial de referência estável. Qualquer diferença no potencial entre a saída do potenciômetro e V_x é convertida a um sinal ca de 60 ciclos através de um modulador eletrônico (*chopper*, em inglês). O sinal resultante é então amplificado suficientemente para ativar um pequeno motor elétrico sensível à fase que está engrenado mecanicamente ou ligado (por um sistema de polias na Figura 2-27) tanto à pena do registrador como ao contato deslizante do potenciômetro. A direção de rotação do motor é tal que a diferença de potencial entre o potenciômetro e V_x diminui até zero, o que faz o motor parar.

[6] Para um discussão mais detalhada sobre registradores de laboratório, veja G. W. Ewing, *J. Chem. Educ.*, 1976, *53*, A361, A407.

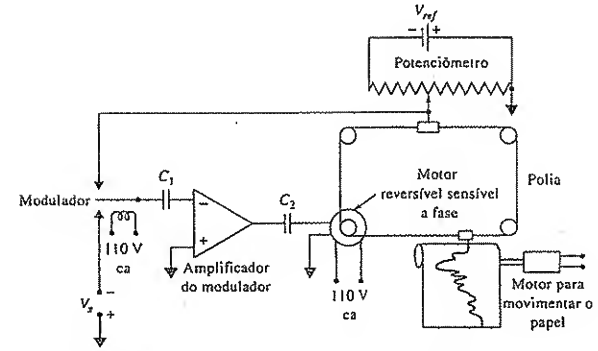


Figura 2-27 Diagrama esquemático de um potenciômetro autobalanceado com registrador.

Para entender o controle direcional do motor, é importante observar que um motor ca reversível tem dois conjuntos de bobinas, um dos quais está fixo (o estator) e um outro que gira (o rotor). Um destes, o rotor, é alimentado por uma linha de energia de 110 V e apresenta um campo magnético associado que flutua continuamente. A saída do amplificador ca, por outro lado, alimenta as bobinas do estator. O campo magnético induzido aqui interage com o campo do rotor, fazendo-o girar. A direção do movimento depende da *fase* da corrente do estator com relação àquela do rotor; a fase da corrente do estator, entretanto, difere em 180 graus, dependendo se V_x é maior ou menor que o sinal V_{ref}. Então, a diferença de sinal amplificada pode ser usada para dirigir o servomecanismo para o estado nulo em qualquer direção.

Na maioria dos registradores de laboratório, o papel move-se a uma velocidade fixa. Obtém-se então, um gráfico de intensidade do sinal em função do tempo. Como o papel do registrador é alimentado por um longo rolo, ou por uma fita, este tipo de registrador de laboratório costuma ser chamado de registrador de carta contínua. Nos *registradores xy*, o papel é fixado como uma folha única colocada sobre um leito plano. O papel é atravessado por um braço que se move ao longo do eixo *x*. A pena desloca-se ao longo do braço na direção *y*. O mecanismo do braço e o da pena estão conectados aos sinais de entrada *x* e *y*, respectivamente, permitindo assim que ambos variem continuamente. Geralmente, os registradores deste tipo estão equipados com duas penas, de maneira que é possível registrar simultaneamente duas funções no eixo *y*. Um exemplo de uma aplicação desta espécie ocorre em cromatografia na qual é desejável ter um gráfico da saída do detector em função do tempo, bem como a integração desta saída. Alternativamente, um registrador de duas penas poderia ser usado para apresentar a saída de dois detectores diferentes que estejam monitorando o efluente da mesma coluna cromatográfica.

Um registrador moderno de laboratório apresenta várias velocidades de movimentação do papel, que tipicamente se situam no intervalo de 0,1 a 20 cm/min. A maioria deles possibilita a escolha de várias faixas de voltagem para a escala completa, de 1 mV a vários volts. Geralmente, a precisão desses instrumentos está na ordem de alguns poucos décimos de uma parte por cento da escala completa.

Registradores digitais e sistemas gráficos (*plotters*, em inglês) são muito utilizados. Nestes, a pena pode ser posicionada por um motor de passos, que responde a sinais digitalizados de voltagem movendo uma fração precisa de uma volta para cada pulso de voltagem. Os sistemas gráficos modernos, controlados por computador, geralmente utilizam servomotores para mover ou a pena ou o papel, ou ambos, para plotar gráficos a partir de dados analíticos gerados pelos instrumentos. Alternativamente, impressoras térmicas, similares às que são encontradas em máquinas de calcular, podem ser usadas para construir gráficos contínuos de dados, bem como para fornecer registros numéricos impressos de várias características das curvas plotadas.

2E-3 Mostradores (*displays*) Alfanuméricos

A saída de equipamentos digitais é apresentada de forma mais conveniente em termos de números decimais e de letras, isto é, em forma *alfanumérica*. O dispositivo de leitura de sete segmentos está baseado no princípio que um caracter alfanumérico pode ser representado iluminando-se uma combinação apropriada de alguns dos sete segmentos, como mostrado na Figura 2-28. Neste exemplo, um dígito cinco é formado quando os segmentos *a, f, g, c* e *d* são ligados; a letra C é observada se os segmentos *a, d, e* e *f* são mostrados.

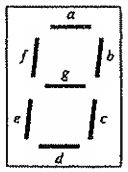


Figura 2-28 Um *display* de sete segmentos.

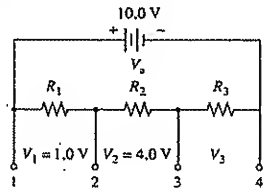
Talvez o método mais comum de produzir um *display* de sete segmentos é empregar para cada segmento um diodo emissor de luz (em inglês, *light emitting diode* – LED). Um LED típico consiste de uma junção *pn* formatada como um dos segmentos e preparada com arseneto de gálio, dopado com fósforo. Sob polarização direta, a junção emite radiação vermelha como conseqüência da recombinação, dos portadores minoritários na região da junção. Cada um dos sete segmentos está conectado a um circuito decodificador lógico de forma que possa ser ativado no momento apropriado.

Os *displays* de cristal líquido (em inglês, *liquid crystal displays* – LCD) de sete segmentos são também muito comuns. Nestes, uma pequena quantidade de cristal líquido está contida em uma célula óptica plana e fina, com paredes recobertas com um filme condutor. A aplicação de um campo elétrico em certa região da célula provoca uma alteração no alinhamento das moléculas no cristal líquido e uma conseqüente mudança em sua aparência óptica.[7] Tanto os LEDs como os LCDs encontram aplicação em muitos diferentes tipos de instrumentos, e cada tipo de dispositivo de saída eletrônico tem suas vantagens. Os LCDs são especialmente úteis em instrumentos operados por baterias porque consomem pouca energia, mas não são úteis em um local muito iluminado nem em um ambiente com pouca luz. Por outro lado, os LEDs proporcionam facilidade para leitura tanto em ambientes com níveis altos ou baixos de iluminação, porém consomem mais energia e geralmente não são usados em aplicações que empregam baterias.

[7] Para discussões sobre as propriedades e aplicações de cristais líquidos, veja G. H. Brown e P. P. Crooker, *Chem. Eng. News*, 1983, *Jan. 31*, 24; G. H. Brown, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 900.

2F QUESTÕES E PROBLEMAS

2-1 Deseja-se construir o divisor de voltagem mostrado abaixo. Cada dos seguintes resistores estão disponíveis: 50 Ω, 100 Ω e 200 Ω.



(a) Descreva uma combinação adequada de resistores que poderia fornecer as voltagens indicadas.
(b) Qual deveria ser a queda ôhmica IR através de R_3?
(c) Que corrente espera-se drenar da fonte?
(d) Qual é potência dissipada pelo circuito?

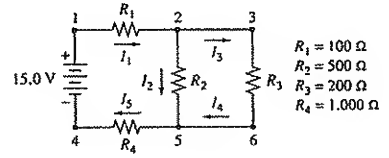
2-2 Assuma que, para um circuito similar ao mostrado no Problema 2-1, $R_1 = 200\ \Omega$, $R_2 = 500\ \Omega$, $R_3 = 1.000\ \Omega$ e $V_b = 15$ V.
(a) Calcule a voltagem V_2.
(b) Qual seria a potência dissipada no resistor R_2?
(c) Que fração da potência total perdida pelo circuito seria dissipada no resistor R_2?

2-3 Para um circuito similar ao apresentado no Problema 2-1(a), $R_1 = 1,00$ kΩ, $R_2 = 2,50$ kΩ, $R_3 = 4,00$ kΩ e $V_B = 12,0$ V. Um voltímetro foi colocado entre os pontos 2 e 4. Calcule o erro relativo na leitura da voltagem se a resistência interna do voltímetro fosse (a) 5.000 Ω, (b) 50 kΩ e (c) 500 kΩ.

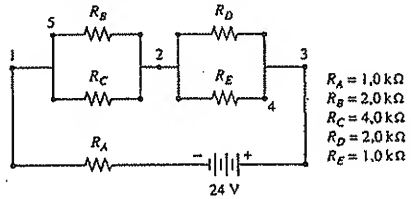
2-4 Um voltímetro foi usado para medir o potencial de uma célula com uma resistência interna de 750 Ω. Qual dever ser a resistência interna do medidor para que o erro relativo na medida seja (a) –1,0%, (b) –0,10%?

2-5 Para o circuito seguinte, calcule:
(a) a diferença de potencial através de cada um dos resistores.

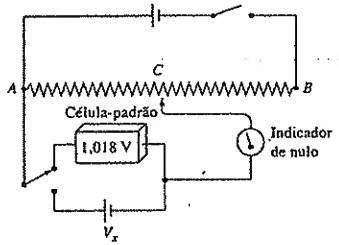
(b) a magnitude de cada uma das correntes mostradas.
(c) a potência dissipada pelo resistor R_3.
(d) a diferença de potencial entre os pontos 3 e 4.



2-6 Para o circuito abaixo, calcule:
(a) a potência dissipada entre os pontos 1 e 2.
(b) a corrente drenada da fonte.
(c) a diferença de potencial através do resistor R_A.
(d) a diferença de potencial através do resistor R_D.
(e) a diferença de potencial entre os pontos 5 e 4.



2-7 O circuito abaixo é o de um potenciômetro de laboratório, empregado para medidas de potenciais desconhecidos V_x. Assuma que o resistor AB é do tipo variável deslizante cuja resistência é diretamente proporcional ao seu comprimento. Com uma célula-padrão de Weston (1,018 V) no circuito, um ponto nulo foi observado quando o contato C estava em uma posição 84,3 cm distante do ponto A. Quando a célula de Weston foi substituída por uma voltagem desconhecida, o nulo foi observado em 44,3 cm. Calcule o potencial desconhecido.

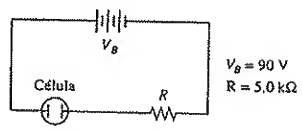


2-8 Mostre que os dados da quarta coluna da Tabela 2-1 estão corretos.

2-9 Mostre que os dados da quarta coluna da Tabela 2-2 estão corretos.

2-10 A corrente em um circuito é determinada pela medida da diferença de potencial através de um resistor de precisão em série com o circuito.
(a) Qual deveria ser a resistência do resistor em ohms se 1,00 V corresponde a 50 μA?
(b) Qual deveria ser a resistência do dispositivo de medida de voltagem se o erro relativo na medida da corrente deve ser menor que 1,0%?

2-11 Pode-se realizar uma eletrólise com corrente praticamente constante com o seguinte arranjo:



$V_B = 90$ V
R = 5,0 kΩ

A fonte de 90 V consiste de células eletrolíticas secas e pode-se assumir que o potencial permanece constante para períodos curtos. Durante a eletrólise, a resistência da célula aumenta de 20 Ω para 40 Ω devido à depleção ou a um esgotamento das espécies iônicas. Calcule a variação percentual na corrente, assumindo que a resistência interna das baterias é zero.

2-12 Repita os cálculos do Problema 2-11, assumindo que $V_B = 9{,}0$ V e $R = 0{,}50$ kΩ.

2-13 Um potencial cc de 24 V foi aplicado através de um resistor e um capacitor em série. Calcule a corrente após 0,00, 0,010, 0,10, 1,0 e 10 s para uma resistência de 10 MΩ e capacitância de 0,20 μF.

2-14 Quanto tempo deveria durar a descarga de um capacitor de 0,015 μF para atingir 1% de sua carga total através de uma resistência de (a) 10 MΩ, (b) 1 MΩ, (c) 1 kΩ?

2-15 Calcule as constantes de tempo para cada um dos circuitos *RC* descritos no Problema 2-14.

2-16 Um circuito *RC* em série consiste de uma fonte cc de 25 V, um resistor de 50 kΩ e um capacitor de 0,035 μF.
(a) Calcule a constante de tempo para o circuito.
(b) Calcule a corrente e as diferenças de potencial através do capacitor e do resistor durante o processo de carga; empregar tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10 ms.
(c) Repita os cálculos em (b) para o processo de descarga.

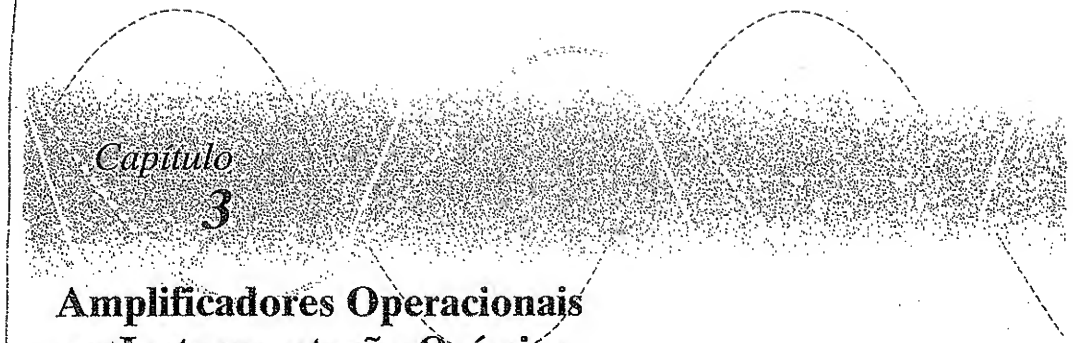
2-17 Repita os cálculos do Problema 2-16, assumindo que um potencial de 15 V, uma resistência de 20 MΩ e uma capacitância de 0,050 μF. Empregue tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10 s.

2-18 Calcule a reatância capacitiva, a impedância e o ângulo de fase ϕ para os seguintes circuitos em série.

Freqüência, Hz	R, Ω	C, μF
(a) 1	20.000	0,033
(b) 10^3	20.000	0,033
(c) 10^6	20.000	0,0033
(d) 1	200	0,0033
(e) 10^3	200	0,0033
(f) 10^6	200	0,0033
(g) 1	2.000	0,33
(h) 10^3	2.000	0,33
(i) 10^6	2.000	0,33

2-19 Obtenha a curva de resposta para a freqüência de um filtro *RC* passa-baixa, no qual $R = 2{,}5 \times 10^3$ Ω e $C = 0{,}015$ μF. Abranja um intervalo de $(V_p)_o/(V_p)_i$ entre 0,01 e 0,99.

2-20 Obtenha a curva de resposta para a freqüência de um filtro *RC* passa-alta, $R = 5{,}0 \times 10^5$ Ω e $C = 2{,}0$ pF (1 pF = 10^{-12} F). Abranja um intervalo de $(V_p)_o/(V_p)_i$ entre 0,01 e 0,99.



Capítulo
3
Amplificadores Operacionais em Instrumentação Química

A maioria dos circuitos modernos condicionadores de sinais analógicos deve seu sucesso à classe de circuitos integrados conhecidos como amplificadores operacionais (em inglês, operational amplifiers *– op amps ou OAs). Os amplificadores operacionais são ubíquos. Ao abrir qualquer instrumento ou peça de um equipamento eletrônico, ou ao examinar um esquema de um instrumento, você provavelmente encontrará um ou mais amplificadores operacionais. Este fato, associado à facilidade com que funções relativamente complexas podem ser efetuadas, evidencia a importância de um conhecimento básico de seus princípios de operação. Neste capítulo, exploramos alguns circuitos baseados em amplificadores operacionais e suas aplicações, e investigamos suas propriedades, vantagens e limitações.*[1]

3A PROPRIEDADES DOS AMPLIFICADORES OPERACIONAIS

O nome dos amplificadores operacionais vem de suas aplicações originais em computadores analógicos, nos quais foram usados para realizar operações matemáticas, tais como soma, multiplicação, diferenciação e integração. Os amplificadores operacionais também encontram aplicação geral em medidas precisas de voltagem, corrente e resistência, que são variáveis medidas em transdutores usados em instrumentos químicos. Os amplificadores operacionais também são muito empregados como fontes de corrente constante e de voltagem constante.[2]

3A-1 Símbolos para Amplificadores Operacionais

A Figura 3-1 mostra uma representação de um circuito equivalente de um amplificador operacional. Nessa figura, os potenciais de entrada estão representados por v_+ e v_-. A diferença de potencial de entrada v_s é a diferença entre esses dois potenciais; isto é, $v_s = v_- - v_+$. Os terminais de alimentação são chamados de *+(positivo)* e *–(negativo)* e geralmente têm valores de +15 e –15 V cc. O assim chamado *ganho de circuito aberto* do amplificador operacional é representado por A; então a tensão de saída v_o é dada por $v_o = -Av_s$. Finalmente, Z_i e Z_o são as impedâncias de entrada e de saída do amplificador operacional. Observe que o sinal de entrada pode ser tanto ca (corrente alternada) como cc (corrente contínua): o sinal de saída será do tipo correspondente ao da entrada.[3] Note que todos os potenciais nos amplificadores operacionais são medidos com relação ao *ponto comum* mostrado na Figura 3-1. O ponto comum do cir-

[1] Para informação geral sobre eletrônica, computadores e instrumentação, incluindo os amplificadores operacionais e suas características, veja H. V. Malmstadt, C. G. Enke, e S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections*, Washington, DC: American Chemical Society, 1994; A. J. Diefenderfer e B. E. Holton, *Principles of Electronic Instrumentation*, 3rd. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1994; J. J. Brophy, *Basic Electronics for Scientists*, 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1990; P. Horowitz and W. Hill, *The Art of Electronics*, 2nd. ed. New York: Cambridge University Press, 1989.

[2] Para informação mais detalhada sobre amplificadores operacionais, veja R. Kalvoda, *Operational Amplifiers in Chemical Instrumentation*. New York: Halsted Press, 197. Veja também as referências da nota de rodapé 1.

[3] Neste texto, seguimos a convenção de que as letras maiúsculas I, V e Q representam a corrente, tensão e cargas para corrente contínua (cc) e as letras minúsculas i, v e q para as quantidades correspondentes para corrente alternada (ca). Como os sinais de entrada e de saída dos amplificadores operacionais podem ser contínuos ou alternados, usamos as variáveis em letras minúsculas para representar esses sinais a menos que os sinais em estudo sejam claramente do tipo cc.

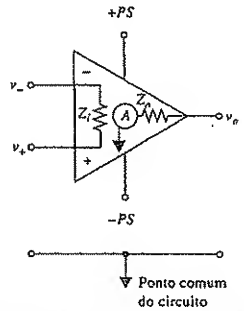


Figura 3-1 Diagrama de um circuito equivalente a um amplificador operacional.

cuito é muitas vezes erroneamente chamado de *terra*. Definiremos estes termos cuidadosamente e discutiremos seu significado na Seção 3A-2.

Como mostrado na Figura 3-2, duas versões alternativas da Figura 3-1 são comumente usadas para representar os amplificadores operacionais nos diagramas de circuitos. Um símbolo completo como o da Figura 3-2a raramente é encontrado; utiliza-se quase sempre o diagrama da Figura 3-2b. Aqui, os terminais de alimentação e terra são omitidos.

3A-2 Características Gerais dos Amplificadores Operacionais

Conforme está mostrado na Figura 3-3, o amplificador operacional típico é um dispositivo analógico que consiste de aproximadamente 20 transistores e resistores fabricados como um circuito integrado em um único *chip*. Outros componentes, tais como capacitores e diodos, podem fazer parte do dispositivo. As dimensões físicas de um amplificador operacional, excluindo a fonte de alimentação, são normalmente da ordem de um centímetro ou menos. Os amplificadores operacionais modernos, além de serem compactos, são notavelmente confiáveis e baratos. Seu custo varia entre poucos centavos a talvez US$ 100,00. Uma grande variedade de amplificadores operacionais está disponível, cada um diferindo em ganho, impedância de entrada e de saída, tensão de operação, velocidade e potência máxima. Um amplificador operacional típico de 8 pinos* disponível comercialmente vem alojado em um invólucro de cerâmica ou de epóxi, como mostrado na Figura 3-2c.

Os amplificadores operacionais têm as seguintes propriedades: (1) ganhos altos de circuito aberto ($A = 10^4$ a 10^6); (2) altas impedâncias de entrada ($Z_i \geq 10^6$ M a 10^{13} Ω); (3) baixas impedâncias de saída ($Z_o \leq 1$ a 10 Ω); e essencialmente saída zero para entrada zero (idealmente, < 0,1 mV para a saída). A maioria dos amplificadores operacionais na realidade exibe uma pequena tensão de saída para entrada igual a zero devido às características do circuito ou instabilidades dos componentes. A *tensão de desbalanceamento* (*offset*, em inglês) para um amplificador operacional é a tensão de entrada necessária para produzir um potencial de saída zero. Geralmente, os amplificadores operacionais são providos de um *ajuste de desbalanceamento* para reduzi-la a valores desprezíveis (veja Figura 3-2c).

Circuito Comum e Potencial Terra

Conforme mostra a Figura 3-2a, cada um dos dois potenciais de entrada, bem como o potencial de saída, de um amplificador operacional típico é medido com relação ao *ponto comum*, que está representado por um triângulo (⏚). O ponto comum é um condutor que fornece um retorno comum para todas as correntes às suas fontes. Como conseqüência, todas as tensões no circuito são medidas com relação ao ponto comum. Normalmente, um equipamento eletrônico não está diretamente conectado ao potencial do terra, que é representado por ⏚. Entretanto, o potencial do circuito comum não difere significativamente do potencial do terra, mas é importante reconhecer que o ponto comum não está necessariamente neste mesmo potencial. Observe que, na Figura 3-2b, o ponto comum não é mostrado, mas podemos presumir que existe um ponto comum e que todos os potenciais do circuito são medidos com relação a ele.

Sinais de Entrada Invertidos e Não-invertidos

É importante observar que, na Figura 3-2, *os sinais negativo e positivo indicam as entradas inversora e não-inversora* do amplificador operacional e isto *não* implica que estejam conectadas necessariamente a sinais positivos e negativos. Qualquer entrada pode estar conectada a sinais positivos ou negativos, dependendo da aplicação do circuito. Então, se uma tensão negativa estiver conectada à entrada inversora, a saída do amplificador será positiva com relação à entrada; se, por outro lado, uma tensão positiva estiver conectada à entrada inversora do amplificador, resultará uma saída negativa. Um sinal ca conectado à entrada invertida resulta em uma saída que *está 180 graus fora de fase* em relação ao sinal de entrada. A entrada não-inversora de um amplificador, por outro lado, produz um sinal em fase; no caso de um sinal cc na entrada não-invertida, a saída será um sinal cc aplicado de mesma polaridade do que a da entrada.

3B CIRCUITOS AMPLIFICADORES OPERACIONAIS

Amplificadores operacionais são usados em interligações em circuitos que contêm várias combinações de capacitores, resistores e outros componentes elétricos. Sob condições ideais, a saída do amplificador é determinada inteiramente pela natureza das interligações e de seus componentes e é *independente do próprio amplificador operacional*. É importante examinar alguns dos muitos usos dos circuitos que contêm amplificadores operacionais.

*N. de T. Pinos são os terminais apropriados para as conexões externas

Biblioteca Central/UEPB

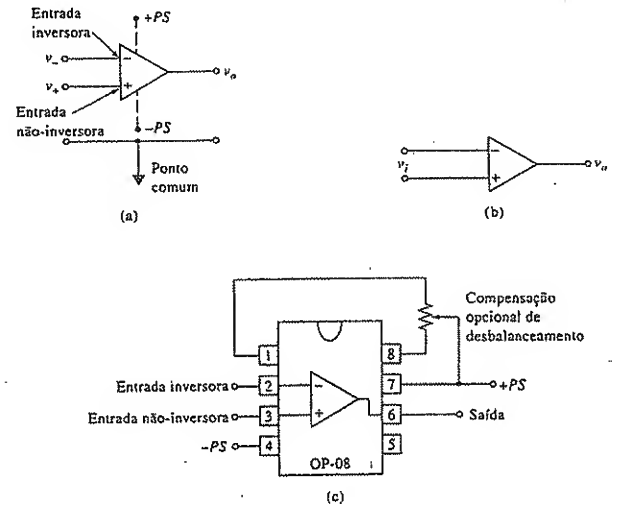


Figura 3-2 Símbolos para amplificadores operacionais. Mais detalhes que o usual são mostrados em (a). Observe que os dois potenciais de entrada v_- e v_+ bem como potencial de saída são medidos com relação ao ponto comum, que usualmente está no potencial terra ou próximo dele. (b) O modo usual de representar um amplificador operacional em diagramas de circuitos. (c) Representação de um amplificador operacional típico de 8 pinos, disponível comercialmente.

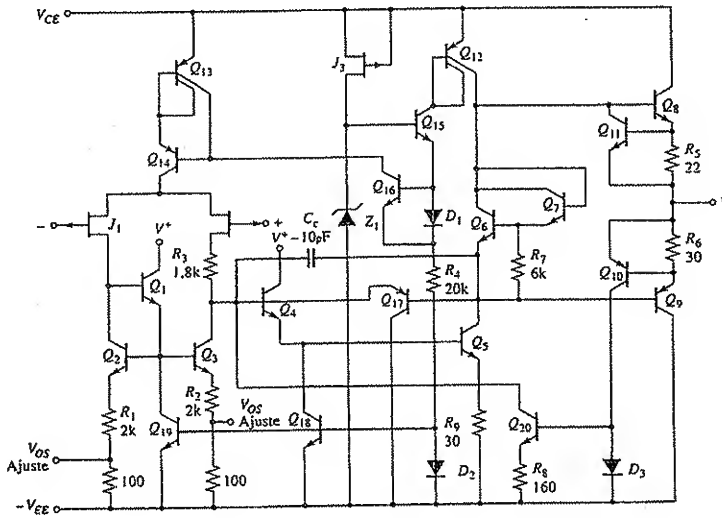


Figura 3-3 Diagrama de um circuito de um amplificador operacional típico *(cortesia de National Semiconductor Corporation, USA)*

3B-1 Circuitos de Realimentação

Freqüentemente, é desejável retornar o sinal ou uma fração do sinal de saída de um amplificador operacional a uma das suas entradas. Quando um sinal de saída de um amplificador operacional está conectado a uma de suas entradas, esse é chamado de *sinal de realimentação*. A Figura 3-4 mostra um amplificador operacional com um circuito de realimentação que consiste de um *resistor de realimentação* R_f o qual está conectado a uma entrada S, que é chamada de *ponto de soma*. Observe que o sinal de realimentação é oposto, em sentido, ao sinal de entrada v_i, como resultado das características da entrada inversora e, portanto, é chamado de *realimentação negativa*.

A tensão de saída do amplificador operacional v_o é igual à diferença na voltagem entre v_- e v_+ multiplicada pelo ganho de circuito aberto do amplificador, A. Isto é,

$$v_o = -Av_s = -A(v_- - v_+) \tag{3-1}$$

Se resolvemos esta equação para v_-, encontramos que

$$v_- = v_+ - \frac{v_o}{A} \tag{3-2}$$

Como A é muito grande (10^4 a 10^6), a Equação 3-2 torna-se

$$v_- \approx v_+ \tag{3-3}$$

Como a entrada não-inversora está conectada ao ponto comum do circuito, que tem um potencial de zero volt, o potencial no ponto S deve aproximar-se ao potencial comum; como conseqüência, diz-se que o ponto de soma está no modo *virtual comum* ou no *terra virtual*. Em outras palavras, embora o ponto virtual comum não seja o ponto comum verdadeiro, este apresenta as características do ponto comum.

Este resultado leva à seguinte generalização, que pode simplificar a análise de muitos circuitos amplificadores operacionais. Um circuito amplificador operacional com realimentação negativa (v_o conectado direta ou indiretamente a v_-) fará o que for necessário para satisfazer a condição especificada na Equação 3-3. Lembre-se que é o circuito interno do amplificador operacional, em conjunto com a habilidade do circuito para conseguir energia da fonte, que torna possível ao amplificador operacional operar desta forma.

Da lei de Ohm, a corrente de entrada i_i no circuito mostrado na Figura 3-4 é dada por

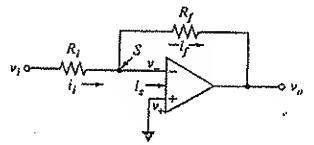


Figura 3-4 Um circuito amplificador operacional com realimentação negativa: o amplificador inversor.

$$i_i = \frac{v_i - v_-}{R_i} \tag{3-4}$$

onde v_i é a tensão de entrada com relação ao terra comum.

Similarmente, a corrente de realimentação, i_f, é dada por

$$i_f = \frac{v_- - v_o}{R_f} \tag{3-5}$$

Conforme mencionado anteriormente, uma das características de um amplificador operacional é sua resistência de entrada muito alta. Então, a corrente para o amplificador operacional i_s é desprezível com relação a i_i e i_f; portanto, da lei de Kirchhoff para as correntes, conclui-se que as últimas duas correntes devem ser essencialmente iguais. Isto é, $i_i = i_f$, e

$$\frac{v_i - v_-}{R_i} = \frac{v_- - v_o}{R_f} \tag{3-6}$$

Substituímos, então, a expressão para v_- da Equação 3-2 na Equação 3-6 para obter

$$\frac{v_i - \left(v_+ - \dfrac{v_o}{A}\right)}{R_i} = \frac{\left(v_+ - \dfrac{v_o}{A}\right) - v_o}{R_f}$$

É importante observar que, em conseqüência da Equação 3-2, a tensão v_- no ponto de soma S, com relação ao comum, é necessariamente desprezível comparada com v_i ou v_o. Em outras palavras, como A é muito grande (10^4 a 10^6), v_o/A é extremamente pequeno e $v_+ = 0$, a quantidade $(v_+ - v_o/A)$ da Equação 3-5 se aproxima muito de zero, e a equação pode ser simplificada para

$$\frac{v_o}{v_i} \approx -\frac{R_f}{R_i} \tag{3-7}$$

Então, o ganho v_o/v_i de um circuito amplificador operacional típico com realimentação negativa depende somente de R_f e R_i e é *independente* de flutuações nas características de desempenho e ganho do próprio amplificador. O circuito amplificador operacional da Figura 3-4 freqüentemente é chamado de *amplificador inversor* ou um *inversor* quando $R_i = R_f$ pois o sinal de tensão de entrada é invertido.

3B-2 Resposta de Freqüência de um Circuito de Realimentação Negativa

O ganho de um amplificador operacional típico diminui rapidamente em resposta a sinais de entrada de alta freqüência. Essa dependência da freqüência se origina de pequenas capacitâncias que se desenvolvem nos transistores dentro do amplificador operacional. A reposta à freqüência para um amplificador típico é usualmente dada na forma de um *diagrama de Bode*, tal como pode ser observado na Figura 3-5. Aqui a curva de linha contínua, chamada de *ganho de circuito aberto*, representa o comportamento do amplificador *na ausência de um resistor de realimentação* R_f, como na Figura 3-4. Observe que tanto a ordenada como a abcissa estão em escalas logarítmicas e que o ganho está dado em decibéis, ou dB, onde 1 dB = 20 log(v_o/v_i).

Para sinais de entrada de baixa freqüência, $A = 10^5$, ou 100 dB; mas quando a freqüência aumenta até valores acima de 10 Hz, o ganho de circuito aberto decai 20 dB/década de modo análogo como ocorre com um filtro passa-baixa. O intervalo de freqüência entre corrente contínua até a freqüência na qual $A = 1$, ou 0 dB, é chamado de *largura de banda de ganho unitário*, a qual para este amplificador é 1 MHz. O ponto no qual $A = 1$ também fixa o *produto de largura de banda* à 1 MHz, que é uma característica constante do amplificador operacional em todas as freqüências acima de 10 Hz. Essa característica permite o cálculo da largura de banda de uma dada configuração do amplificador.

Como exemplo, consideremos o amplificador da Figura 3-4 com um ganho de sinal de $A_1 = R_f/R_i = 1.000$, conforme indicado pela linha tracejada superior na Figura 3-5. A largura de banda do amplificador é, então, igual a 1 MHz/1.000 = 1 kHz, que corresponde à interseção da linha tracejada superior com a curva de ganho de circuito aberto. Um amplificador similar com $A_2 = 10$ tem então uma largura de banda de 100 kHz conforme indicado pela linha tracejada inferior, e assim por diante, para outros valores de ganho de sinal que poderiam ser escolhidos para um dado amplificador operacional. Então, vemos que uma realimentação negativa aumenta a largura de banda, o que pode ser calculado através do ganho de sinal e da largura de banda de ganho unitário do amplificador operacional.

Outros dois parâmetros que relacionam a velocidade ou largura de banda Δf de um amplificador estão ilustrados na Figura 3-6. A resposta de saída de um seguidor de voltagem (que será discutido na próxima seção) para uma entrada em forma de degrau é caracterizada por um *tempo de ascensão* (*rise time*, em inglês) t_r, que é o tempo necessário para a saída variar de 10 a 90% do valor total. Pode ser mostrado que

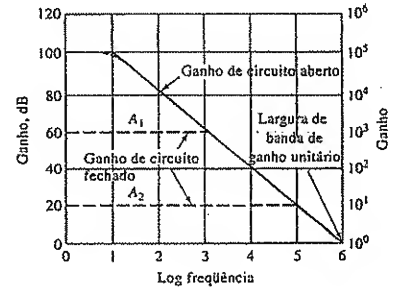


Figura 3-5 Diagrama de Bode mostrando a resposta em função da freqüência para um amplificador operacional típico. Linha contínua: circuito amplificador operacional com ganho de circuito aberto sem realimentação negativa; linha tracejada: configurações com entrada invertida, como aquela da Figura 3-4 com $A_1 = 1.000$ e $A_2 = 10$.

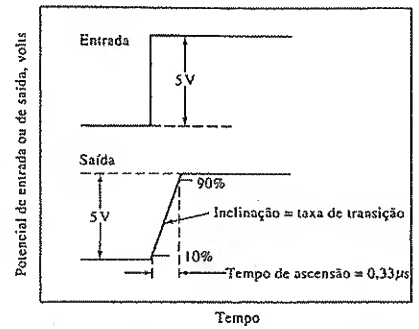


Figura 3-6 Resposta de um amplificador operacional à variação rápida em forma de degrau na sua tensão de entrada. A inclinação da variação do sinal de saída é a taxa de transição e o tempo requerido para proporcionar uma variação na saída de 10% a 90% da variação total é o tempo de ascensão.

$$t_r = \frac{1}{3\Delta f} \tag{3-8}$$

Para o amplificador com $A_2 = 10$ discutido anteriormente, $t_r = 1/(3 \times \text{MHz}) = 0{,}33\ \mu\text{s}$. Da inclinação da variação de tensão na saída durante a transição de 5 V a 10 V, a *taxa de transição* (*slew rate*, em inglês) pode ser assim calculada:

$$\text{taxa de transição} = \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{5\text{ V}}{0{,}33\ \mu\text{s}} = 17\text{ V}/\mu\text{s} \tag{3-9}$$

A taxa de transição é a velocidade máxima de variação da saída de um amplificador em resposta a uma entrada em degrau. Os valores típicos da taxa de inversão são da ordem de poucos volts por microssegundo, mas amplificadores operacionais especiais podem ser obtidos com taxas de inversão de até várias centenas de volts por microssegundo.

3B-3 Circuito Seguidor de Voltagem

A Figura 3-7 representa um amplificador operacional *seguidor de voltagem*, um circuito em que o sinal de entrada é apresentado a uma entrada *não-inversora*, e um circuito de realimentação da saída para a entrada inversora é utilizado. Se invocarmos a condição de que o amplificador operacional faz o que for necessário para que v_- seja igual a v_+ e observarmos que v_- e v_o estão conectados, poderemos escrever o seguinte conjunto de igualdades:

$$v_i = v_+ = v_- = v_o$$

Então, embora este circuito tenha um ganho de voltagem unitário ($v_o/v_i = -1$), ele pode ter um ganho muito grande em potência porque os amplificadores operacionais têm impedâncias muito altas de entrada mas impedâncias baixas de saída. Para mostrar o efeito dessa grande diferença de

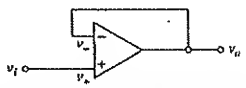


Figura 3-7 Um amplificador operacional seguidor de voltagem.

impedância, vamos definir o ganho de potência como P_o/P_i ,onde P_o é a potência de saída do amplificador operacional e P_i é a potência de entrada. Se substituirmos a lei de potência ($P = iv = v^2/R$) e a lei de Ohm nessa definição e lembrarmos que v_o e v_i são aproximadamente iguais em um amplificador operacional, obteremos a expressão

$$\text{ganho de potência} = \frac{P_o}{P_i} = \frac{i_o v_o}{i_i v_i} = \frac{v_o^2 / Z_o}{v_i^2 / Z_i} = \frac{Z_i}{Z_o} ,$$

onde Z_i e Z_o são as impedâncias de entrada e de saída do amplificador operacional. Esse resultado é importante pois significa que o seguidor de voltagem quase não exigirá corrente do sinal de entrada; o circuito interno de um amplificador operacional e a fonte de alimentação, entretanto, podem fornecer correntes altas na saída do amplificador operacional. Como veremos depois, essa propriedade é valiosa em medidas de fontes com alta impedância empregando-se dispositivos de medida de baixa impedância. Um exemplo importante de tal tipo de medida está no monitoramento de eletrodos de vidro utilizando-se um registrador potenciométrico.

3C AMPLIFICAÇÃO E MEDIDA DE SINAIS DE TRANSDUTORES

Os amplificadores operacionais são aplicados na amplificação e medida de sinais elétricos provenientes de transdutores. Esses sinais que, nos instrumentos analíticos são frequentemente dependentes da concentração, incluem corrente, tensão e carga. Esta seção apresenta aplicações simples de amplificadores operacionais na medida de cada tipo de sinal.

3C-1 Medidas de Corrente

A medida de pequenas correntes é importante em métodos analíticos, tais como voltametria, coulometria, fotometria e detectores de ionização comuns em cromatografia gasosa. Como discutido no Capítulo 2, uma preocupação importante e que aparece em todas as medidas físicas, incluindo a de corrente, é se o próprio processo de medida não altera significativamente o sinal que está sendo medido, levando então a um erro devido à carga. É inevitável que qualquer processo de medida perturbe um sistema em estudo, de modo que a quantidade realmente medida difere de seu valor antes da medida. Devemos, portanto, tentar assegurar que a perturbação seja mínima. Para uma medida de corrente, essa consideração requer que a resistência interna do dispositivo de medida seja minimizada para que este não a altere significativamente.

Um dispositivo de baixa resistência para medida de corrente é produzido facilmente removendo-se o resistor R_i na Figura 3-4 e usando a corrente a ser medida como sinal de entrada. Um arranjo desse tipo é mostrado na Figura 3-8, no qual uma pequena corrente contínua I_x é gerada por uma célula fotoelétrica, um transdutor que converte energia radiante, tal como luz em uma corrente elétrica. Quando o cátodo da célula fotoelétrica é mantido em um potencial de cerca de –90 V, a absorção da radiação por sua superfície resulta na ejeção de elétrons, que são então acelerados ao ânodo. Uma corrente, que é diretamente proporcional à potência do feixe de radiação, é produzida.

Se as conclusões resultantes da discussão sobre realimentação forem aplicadas a este circuito, podemos escrever

$$I_x = I_f + I_s \approx I_f$$

Além disso, o ponto S é um ponto virtual comum de forma que o potencial V_o corresponde à diferença de potencial através do resistor R_f. Portanto, da lei de Ohm

$$V_o = -I_f R_f = -I_x R_f$$

e

$$I_x = -V_o / R_f = kV_o$$

Então, a medida do potencial V_o determina a corrente, desde que R_f seja conhecida. Fazendo com que R_f seja razoalvelmente grande, a medida exata de pequenas correntes é possível. Por exemplo, se R_f é igual a 100 kΩ, para um potencial de saída de 0,1 V, resulta uma corrente de 1 μA, uma quantidade que é facilmente medida com alto grau de exatidão e precisão.

Como mostrado no exemplo seguinte, uma propriedade importante do circuito apresentado na Figura 3-8 é sua baixa resistência com relação à corrente vinda do transdutor. Então, o medidor é acionado não pelo transdutor, mas pela

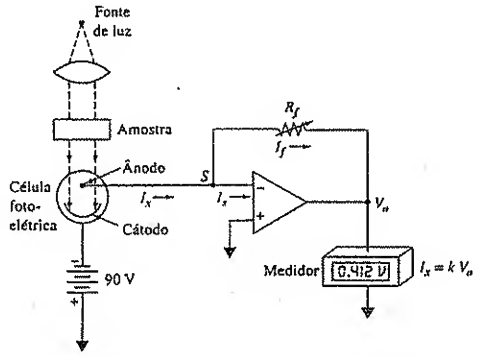


Figura 3-8 Aplicação de um amplificador operacional na medida de uma fotocorrente I_x de baixa intensidade.

corrente da fonte externa de alimentação do amplificador operacional. O resultado é um erro mínimo na medida.

EXEMPLO 3-1

Assuma que R_f na Figura 3-8 é igual a 200 kΩ, a resistência interna da célula fotoelétrica é de $5{,}0 \times 10^4$ Ω e o ganho de circuito aberto do amplificador é $1{,}0 \times 10^5$. Calcule o erro relativo na medida de corrente resultante da presença do circuito de medida.

Aqui, a resistência efetiva do circuito de medida R_m é a resistência entre o ponto de soma S e o circuito comum. Essa resistência é dada pela lei de Ohm. Isto é,

$$R_m = \frac{v_-}{I_x} = \frac{v_+ - V_o / A}{I_x} = \frac{V_o / A}{I_x}$$

onde v_+ é o potencial na entrada não-inversora , v_- é o potencial na entrada inversora e A é o ganho de circuito aberto. Podemos também escrever (Equação 3-5)

$$I_f = \frac{v_- - V_o}{R_f} = \frac{v_+ - V_o / A - V_o}{R_f} = \frac{V_o / A - V_o}{R_f}$$
$$= I_x$$

Combinando essas duas equações, após rearranjo, resulta em

$$R_m = \frac{V_o / A}{(V_o / A - V_o) / R_f}$$

Mas com $V_o/A - V_o \approx V_o$ no denominador, a equação anterior fica igual a

$$R_m = \frac{R_f}{A}$$

Substituindo os valores numéricos, obtemos:

$$R_m = 200 \times 10^3\ \Omega / 1{,}0 \times 10^5 = 2{,}0\ \Omega$$

A Equação 2-15 mostra que o erro de carga relativo em uma medida de corrente é dado por

$$\text{erro relativo} = \frac{-R_m}{R_L + R_m}$$

onde R_L é a resistência de carga da célula fotoelétrica na ausência da resistência do dispositivo de medida R_m. Então,

$$\text{erro relativo} = \frac{-2{,}0\ \Omega}{5{,}0 \times 10^4\ \Omega + 2{,}0\ \Omega}$$
$$= -4{,}0 \times 10^{-5} \quad \text{ou} \quad -0{,}004\%$$

O instrumento mostrado na Figura 3-8 é um fotômetro, e mede a atenuação de um feixe de luz através da absorção por um analito colorido em uma solução; esse parâmetro está relacionado à concentração das espécies responsáveis pela absorção. Os fotômetros estão descritos com detalhes na Seção 13D-3.

3C-2 Medidas de Potencial

As medidas de potencial são muito usadas para a determinação da temperatura e da concentração de íons em solução. Na primeira aplicação, o transdutor é um termopar; na última, é um eletrodo sensível a íons.

A Equação 2-14 mostra que medidas de potencial exatas requerem que a resistência do dispositivo de medida seja grande com relação à resistência interna da fonte de tensão a ser medida. A necessidade de dispositivos de medida de alta resistência torna-se particularmente importante na determinação de valores de pH com eletrodo de vidro, que tipicamente tem uma resistência interna da ordem de dezenas a centenas de megaohms. Por causa da alta resistência, o amplificador inversor simples mostrado na Figura 3-4, que tem uma resistência interna de cerca de 10^5 Ω, não é satisfatório para medidas de tensão. Por outro lado, um amplificador inversor pode ser combinado com o circuito seguidor de voltagem mostrado na Figura 3-7 para fornecer uma alta impedância ao dispositivo de medida de voltagem. Um exemplo de tal circuito é mostrado na Figura 3-9. O primeiro estágio consiste de um seguidor de voltagem, que tipicamente apresenta uma impedância de entrada de mais de 10^{12} Ω. A seguir, um circuito amplificador inversor amplifica a entrada por um fator R_f/R_i ou 20 neste caso. Um amplificador, tal como este, com uma resistência de 100 MΩ ou maior, é geralmente chamado de *eletrômetro*. Estão disponíveis comercialmente eletrômetros cuidadosamente projetados, baseados em amplificadores operacionais.

3C-3 Medidas de Resistência ou de Condutância

Células eletrolíticas e dispositivos de resposta dependentes da temperatura, tais como termistores e bolômetros, são exemplos comuns de transdutores cuja resistência elétrica ou condutância varia em resposta a um sinal analítico. Esses dispositivos são usados para titulações termométricas e condutimétricas, para medidas de absorção e de emissão no infravermelho, e para controle de temperatura em uma variedade de aplicações analíticas.

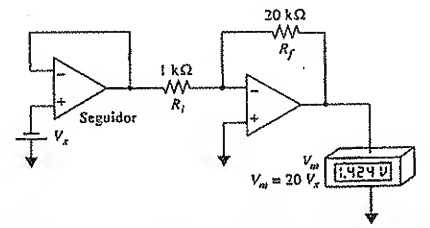


Figura 3-9 Um circuito de alta impedância para amplificação de voltagem.

O circuito mostrado na Figura 3-4 provê um meio conveniente para medida de resistência ou de condutância de um transdutor. Aqui, uma fonte de tensão constante é usada em V_i e o transdutor substitui R_i ou R_f no circuito. O potencial de saída amplificado v_o, após ter sido retificado e filtrado, é então apresentado a um medidor adequado, um potenciômetro ou um sistema computadorizado de aquisição de dados. Desta forma, se R_f é substituído pelo transdutor na Figura 3-4, a saída, como pode ser visto a partir do rearranjo da Equação 3-7, é

$$R_x = -\frac{v_o R_i}{V_i} = k v_o \qquad (3\text{-}10)$$

onde R_x é a resistência a ser medida e k é uma constante que pode ser calculada se R_i e V_i são conhecidos; alternativamente, k pode ser determinado por calibração se R_x for substituído por um resistor-padrão.

Se a condutância, em vez da resistência, for de interesse o transdutor pode substituir convenientemente R_i no circuito. Da Equação 3-7, encontramos que

$$\frac{1}{R_x} = G_x = -\frac{v_o}{V_i R_f} = k' v_o \qquad (3\text{-}11)$$

onde G_x é a condutância desejada. Observe que, em um ou outro tipo de medida, o valor de k, e então a faixa de valores medidos, pode ser variada facilmente, usando-se um resistor R_i ou R_f variável.

A Figura 3-10 ilustra dois tipos de aplicações básicas dos amplificadores operacionais para medidas de condutância ou de resistência. Em (a), a medida de condutância de uma célula de titulação condutimétrica é de interesse. Aqui, um sinal de entrada ca v_i de talvez uns 5 ou 10 V é fornecido por uma fonte ca. O sinal de saída é então retificado, filtrado e medido como um potencial cc. A resistência variável R_f fornece uma forma de alterar a faixa de condutâncias que pode ser registrada ou lida. A calibração é feita substituindo-se no circuito a célula de condutividade pelo resistor padrão R_x.

A Figura 3-10b ilustra como o circuito na Figura 3-4 pode ser aplicado na medida da razão de resistências ou de condutâncias. Aqui, à absorção da energia radiante por uma amostra está sendo comparada à da solução de referência. Os dois transdutores fotocondutivos, que são dispositivos cujas resistências são inversamente relacionadas às intensidades da luz incidente sobre suas superfícies ativas, substituem R_f e R_i na Figura 3-4. Uma fonte cc serve como fonte de energia e o potencial de saída M, como pode ser observado da Equação 3-7, é

$$M = V_0 = -V_i \frac{R_0}{R}$$

Tipicamente, a resistência de uma célula fotocondutiva é inversamente proporcional à potência radiante P da radiação que a atinge. Se R e R_0 são fotocondutores geminados,

$$R = C \cdot \frac{1}{P} \quad \text{e} \quad R_0 = C \cdot \frac{1}{P_0}$$

onde C é uma constante para ambas as células fotocondutivas, fornecendo

$$V_0 = M = -V_i \frac{C / P_0}{C / P} = -V_i \frac{P}{P_0} \qquad (3\text{-}12)$$

Desta forma, a leitura M do medidor é proporcional à razão das potências dos dois feixes (P_0/P).

3C-4 Comparação entre Sinais de Saída de Transdutores

Freqüentemente é desejável medir um sinal gerado por um analito em relação a um sinal de referência, como na Figura 3-10b. Um amplificador diferencial, tal como mostrado na Figura 3-11, pode também ser usado para este propósito. Aqui o amplificador é usado em uma medida de temperatura. Observe que os dois resistores de entrada têm resistências iguais a R_i; de forma similar, o resistor de realimentação e o resistor situado entre a entrada não-inversora e o terra, que são chamados R_k, também são iguais.

Se aplicamos a lei de Ohm ao circuito mostrado na Figura 3-11, encontramos que (veja Equações 3-5 e 3-6)

$$I_1 = \frac{V_1 - v_-}{R_i}$$

e

$$I_f = \frac{v_- - V_o}{R_k}$$

Como o amplificador operacional tem uma alta impedância de entrada, I_1 e I_f são aproximadamente iguais.

$$I_1 \approx I_f$$

$$\frac{V_1 - v_-}{R_i} = \frac{v_- - V_o}{R_k}$$

Resolvendo esta equação para v_-, temos

$$v_- = \frac{V_1 R_k + V_o R_i}{R_k + R_i} \qquad (3\text{-}13)$$

O potencial v_+ pode ser escrito em termos de V_2 usando a equação para o divisor de voltagens, Equação 2-9:

$$v_+ = V_2 \left(\frac{R_k}{R_i + R_k} \right) \qquad (3\text{-}14)$$

Lembre-se que um amplificador operacional com um circuito de realimentação negativa fará o que for necessário para satisfazer a equação $V_1 = V_2$. Quando as Equações 3-13 e 3-14 são substituídas nessa relação, obtemos, após rearranjo,

$$V_o = \frac{R_k}{R_i}(V_2 - V_1) \qquad (3\text{-}15)$$

Então, a diferença entre os dois sinais é que será amplificada. Qualquer potencial estranho *comum aos dois sinais de entrada* mostrados na Figura 3-10 será cancelado e não aparecerá na saída. Desta forma, qualquer flutuação de baixa freqüência na saída dos transdutores ou quaisquer correntes de 60 ciclos induzidas pelas linhas de tensão do laboratório serão removidas de V_o. Essa propriedade útil justifica o uso em larga escala de circuitos diferenciais como no primeiro estágio de amplificação de muitos instrumentos.

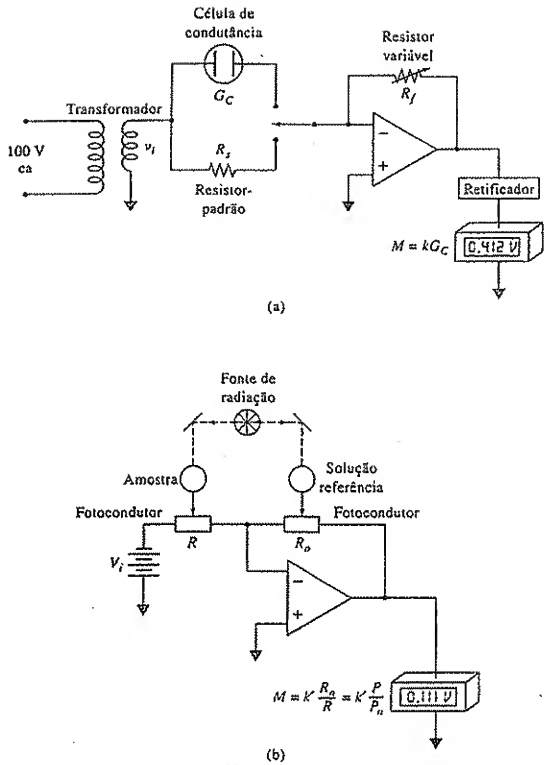


Figura 3-10 Dois circuitos para transdutores cuja condutância ou resistência é a variável experimental de interesse. (a) O sinal de saída da célula é uma corrente que é proporcional à condutância do eletrólito. (b) A razão das resistências das células fotocondutivas é proporcional à leitura do medidor.

Uma característica importante de um circuito amplificador operacional, tal como o amplificador diferencial descrito acima, é a *razão de rejeição do modo comum* (em inglês, *common mode rejection ratio* – CMRR). A razão de rejeição do modo comum de um amplificador diferencial é uma medida da eficiência com que o amplificador rejeita sinais que são comuns a ambas as entradas; é a razão entre o ganho da diferença A_d e o ganho do modo comum A_{cm}; isto é,

$$\text{CMRR} = \frac{A_d}{A_{cm}}$$

Suponha que aplicassemos sinais idênticos de entrada V_1 e V_2, que $R_k = 1.000 R_i$ e que $V_o = 0{,}1 V_2$. Se o amplificador diferencial for ideal, V_o deveria ser zero. Nos amplificadores diferenciais reais, uma fração de V_2, que é o sinal a ser rejeitado, aparece na saída. Neste caso, V_2 é o sinal a ser rejeitado, ou o sinal do modo comum, de forma que o ganho de modo comum é $A_{cm} = V_o/V_2 = 0{,}1$. O ganho diferencial A_d é exatamente o ganho do amplificador diferencial, que é dado por $A_d = R_k/R_i = 1.000$. A razão de rejeição do modo comum para esta configuração é então

$$\text{CMRR} = \frac{A_d}{A_{cm}} = 1.000 / 0{,}1 = 10.000$$

Quanto maior a razão de rejeição do modo comum de um amplificador diferencial, melhor será a rejeição aos sinais de modo comum.

Os transdutores mostrados na Figura 3-11 são um par de *junções de termopares*; um dos transdutores está imerso na amostra e outro transdutor está imerso em uma solução de referência (geralmente um banho de gelo) mantido à temperatura constante. Um potencial de contato dependente da temperatura desenvolve-se em cada uma das junções formadas a partir dos fios de cobre e de uma liga chamada constantan (outros pares metálicos também são empréga-

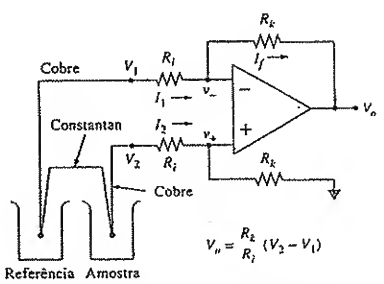


Figura 3-11 Um amplificador operacional diferencial amplifica a medida da tensão de saída de um par de termopares.

dos). A diferença de potencial $v_2 - v_1$ é da ordem de 5 mV para cada 100°C de diferença de temperatura.

3D APLICAÇÃO DE AMPLIFICADORES OPERACIONAIS AO CONTROLE DE TENSÃO E DE CORRENTE

Amplificadores operacionais são facilmente usados para gerar sinais de corrente ou tensão constantes.

3D-1 Fontes de Tensão Constante

Vários métodos instrumentais requerem uma fonte de tensão cc cujo potencial é conhecido precisamente e dos quais correntes razoáveis podem ser obtidas sem alteração desse potencial. Um circuito que apresenta essas qualificações é chamada de *potenciostato*.

Dois potenciostatos são ilustrados na Figura 3-12. Ambos empregam uma fonte de potencial-padrão em um circuito de realimentação. Essa fonte geralmente é um circuito integrado estabilizado Zener, barato e disponível comercialmente (veja Capítulo 2, Seção 2D-3) que é capaz de produzir uma tensão de saída que é constante até uns poucos centésimos de por cento. Tal fonte, entretanto, não manterá sua tensão se a corrente em jogo for muito grande.

Lembremos das discussões anteriores que o ponto S na Figura 3-12a é um terra virtual. Para que essa condição ocorra, é necessário que $V_o = V_{padrão}$. Isto é, a corrente na resistência de carga R_L deve ser tal que $I_L R_L = V_{padrão}$. É importante observar, entretanto, que essa corrente se origina da fonte de energia que alimenta o amplificador operacional e *não da fonte de tensão-padrão*. Essencialmente, não há corrente no circuito de realimentação pois a impedância da entrada inversora é enorme. Então, a célula-padrão controla V_o mas, de fato, não fornece corrente através da carga.

A Figura 3-12b ilustra uma modificação do circuito em (a) que permite que a tensão de saída do potenciostato seja fixada em um nível que é um múltiplo conhecido da tensão de saída da fonte padrão de potencial.

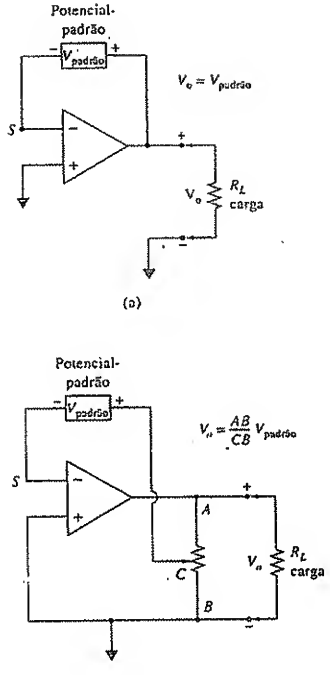


Figura 3-12 Fontes de tensão constante.

3D-2 Fontes de Corrente Constante

As fontes cc de corrente constante, chamadas *amperostatos*, encontram aplicação em vários instrumentos analíticos. Por exemplo, esses dispositivos geralmente são usados para manter uma corrente constante através de uma célula eletroquímica. Um amperostato reage a uma variação na potência de entrada ou a uma variação na resistência interna da célula alterando o potencial de saída de modo a manter a corrente em um determinado nível.

A Figura 3-13 mostra dois amperostatos. O primeiro requer uma tensão de entrada V_i cujo potencial é constante enquanto houver correntes significantes. Lembremos de nossa discussão anterior

$$I_L = I_i = \frac{V_i}{R_i}$$

Então, a corrente será constante e independente da resistência da célula, desde que V_i e R_i permaneçam constantes.

A Figura 3-13b é um amperostato que emprega uma voltagem-padrão $V_{padrão}$ para manter uma corrente constante. Observe que o amplificador diferencial 1 tem um circuito de realimentação negativa que contém o amplificador diferencial 2. Para satisfazer a condição $v_- = v_+$, a tensão no ponto de soma S deve ser igual a $-V_{padrão}$. Além disso, podemos escrever que, em S,

$$I_i R_i = I_L R_i = -V_{padrão}$$

Como R_i e $V_{padrão}$ nesta equação são constantes, o amplificador diferencial opera de modo a manter I_L em um nível constante que é determinado por R_i.

O amplificador diferencial 2 na Figura 3-12b é simplesmente um seguidor de voltagem, que foi inserido no circuito de realimentação do amplificador diferencial 1. Um seguidor de voltagem usado nessa configuração é geralmente chamado de amplificador reforçador não-inversor (em inglês, *noninverting booster amplifier*) porque pode fornecer a corrente relativamente alta que pode ser necessária para o amperostato.

3E APLICAÇÃO DE AMPLIFICADORES OPERACIONAIS EM OPERAÇÕES MATEMÁTICAS

Como mostrado na Figura 3-14, a substituição de R_i e R_f no circuito mostrado na Figura 3-4, por diversos elementos, permite que várias operações matemáticas sejam realizadas sobre os sinais elétricos à medida que estes são gerados por um instrumento analítico. Por exemplo, a saída de uma coluna cromatográfica usualmente toma a forma de um pico quando o sinal elétrico do detector é colocado em um gráfico em função do tempo. Para encontrar sua área, é necessário a integração desse pico para, desta forma, encontrar a concentração do analito. O amplificador operacional mostrado na Figura 3-14c é capaz de realizar a integração automaticamente, fornecendo um sinal que é diretamente proporcional à concentração do analito.

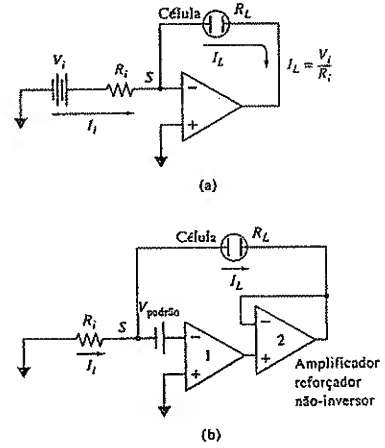


Figura 3-13 Fontes de corrente constante.

3E-1 Multiplicação e Divisão por uma Constante

A Figura 3-14a mostra como um sinal de entrada v_i pode ser multiplicado por uma constante cuja magnitude é $-R_f/R_i$. O equivalente à divisão por uma constante ocorre quando essa razão é menor que a unidade.

3E-2 Adição ou Subtração

A Figura 3-14b ilustra como um amplificador operacional pode produzir um sinal de saída que é a soma de vários sinais de entrada. Como a impedância do amplificador é alta e como a saída deve fornecer uma corrente i_f suficiente para manter o ponto de soma S no terra virtual, podemos escrever,

$$i_f = i_1 + i_2 + i_3 + i_4 \tag{3-16}$$

Mas $I_f = -v_o/R_f$, e temos, então,

$$v_o = -R_f\left(\frac{v_1}{R_1} + \frac{v_2}{R_2} + \frac{v_3}{R_3} + \frac{v_4}{R_4}\right) \tag{3-17}$$

Se $R_f = R_1 = R_2 = R_3 = R_4$, então a tensão de saída é a soma dos quatro sinais de entrada mas com sinal oposto.

$$v_o = -(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)$$

Para obter uma média dos quatro sinais, consideremos $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 4R_f$. Substituindo na Equação 3-17, temos:

$$v_o = -\frac{R}{4}\left(\frac{v_1}{R} + \frac{v_2}{R} + \frac{v_3}{R} + \frac{v_4}{R}\right)$$

e v_o torna-se a média dos quatro sinais de entrada. Então,

$$v_o = \frac{-(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)}{4} \tag{3-18}$$

De modo similar, uma média ponderada pode ser obtida, variando-se as razões das resistências dos resistores de entrada.

A subtração pode ser realizada pelo circuito na Figura 3-14b, introduzindo-se um inversor com $R_i = R_f$ em série com um ou mais resistores, e mudando o sinal de uma ou mais das entradas.

3E-3 Integração

A Figura 3-14c ilustra um circuito para integração de um sinal de entrada v_i variável em relação ao tempo. Quando a chave de reinicialização está aberta e a chave de retenção do sinal (*hold switch*, em inglês) está fechada,

$$i_i = i_f$$

e o capacitor C_f começa ser carregado. A corrente no capacitor i_f é dada pela Equação 2-25 ou

$$i_f = -C\frac{dv_o}{dt}$$

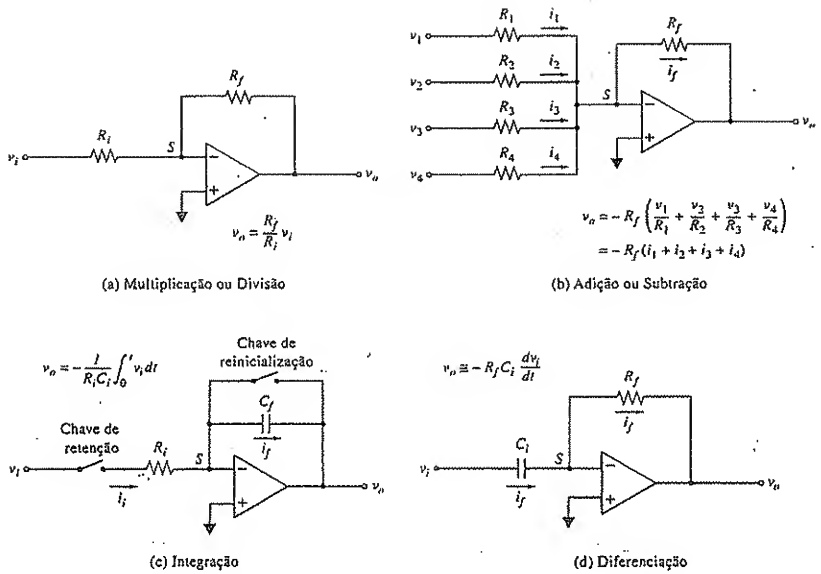


Figura 3-14 Operações matemáticas com amplificadores operacionais.

Da lei de Ohm, a corrente i_i é dada por $i_i = v_i/R_i$. Então, podemos escrever

$$\frac{v_i}{R_i} = -\frac{C dv_o}{dt}$$

ou

$$dv_o = -\frac{v_i}{R_i C} dt \qquad (3\text{-}19)$$

Integramos, então, a Equação 3-19 para obter uma equação para a tensão de saída v_o

$$\int_{v_{o1}}^{v_{o2}} dv_o = -\frac{1}{R_i C} \int_{t_1}^{t_2} v_i dt \qquad (3\text{-}20)$$

ou

$$v_{o2} - v_{o1} = -\frac{1}{R_i C} \int_{t_1}^{t_2} v_i dt \qquad (3\text{-}21)$$

A integral é normalmente obtida abrindo-se primeiro a chave de retenção e fechando-se a chave de reinicialização permitindo a descarga do capacitor, fazendo então $v_{o1} = 0$ quando $t_1 = 0$. A Equação 3-21 é então simplificada tomando a forma

$$v_o = -\frac{1}{R_i C} \int_0^t v_i dt \qquad (3\text{-}22)$$

Para iniciar a integração, a chave de reinicialização é aberta e a chave de retenção é fechada. A integração pára no instante de tempo t através da abertura da chave de retenção. A integral sobre o período de 0 a t é igual a v_o.

3E-4 Diferenciação

A Figura 3-14d mostra um circuito simples para diferenciação, que é útil quando a velocidade de variação com o tempo de uma quantidade experimental é a grandeza de interesse. Observe que este circuito difere do circuito de integração somente com relação à posição de C e R que foram trocados. Procedendo como no caso anterior, podemos escrever,

$$C \frac{dv_i}{dt} = -\frac{v_o}{R_f}$$

ou

$$v_o = -R_f C \frac{dv_i}{dt} \qquad (3\text{-}23)$$

O circuito mostrado na Figura 3-14d não é, na verdade, prático para muitas aplicações químicas, nas quais a taxa de variação do sinal do transdutor é geralmente baixa. Por exemplo, a diferenciação é um modo útil para tratar dados de uma titulação potenciométrica; aqui, a variação do potencial de interesse ocorre em período de um segundo ou mais ($f \leq 1$ Hz). O sinal de entrada, entretanto, poderá conter componentes estranhos de 60, 120 e 240Hz (veja Figura 5-3) que são induzidos pela fonte ca. Além disso, flutuações no sinal, resultantes de misturas incompletas das soluções do reagente e do analito, são freqüentemente observadas. Infelizmente, a saída do circuito na Figura 3-14d apresenta uma grande dependência em relação à freqüência; como conseqüência, a tensão de saída de sinais espúrios geralmente torna-se tão grande ou maior que o sinal de baixa freqüência do transdutor, mesmo que a magnitude da primeira voltagem, relativa a esta última, seja pequena.

Esse problema pode ser superado em algum grau introduzindo-se uma pequena capacitância em paralelo, C_f no circuito de realimentação e um pequeno resistor em série R_i no circuito de entrada para filtrar as tensões de alta freqüência. Esses elementos adicionados são mantidos suficientemente pequenos de forma que não ocorra uma atenuação significativa do sinal analítico. Em geral, os diferenciadores são circuitos amplificadores de ruídos, enquanto os integradores são atenuadores de ruído. Então, os integradores analógicos são muito mais usados que os diferenciadores. Se a diferenciação de um sinal é necessária, esta geralmente é efetuada digitalmente conforme discutiremos no Capítulo 5.

3E-5 Geração de Logaritmos e de Antilogaritmos

A incorporação de um transistor externo em um circuito amplificador operacional torna possível gerar uma tensão de saída que é o logaritmo ou o antilogaritmo da tensão de entrada, dependendo do circuito. Os circuitos amplificadores operacionais desse tipo são, entretanto, altamente dependentes da freqüência e da temperatura e exatos em somente poucas partes por cento; além disso, estão limitados em uma ou duas décadas de tensão de entrada. Módulos compensados para temperatura e freqüência empregados na obtenção de logaritmos e antilogaritmos com exatidão de uns poucos décimos de uma parte por cento, estão disponíveis comercialmente por US$ 20,00 e até US$ 100,00. Esses circuitos têm sido usados para produzir sinais proporcionais à absorbância em espectrofotômetros e encontram algum uso em aplicações de compressão de dados. Atualmente, logaritmos e antilogaritmos são calculados numericamente com microcomputadores mais do que com amplificadores operacionais.

3F APLICAÇÃO DE AMPLIFICADORES OPERACIONAIS EM CHAVEAMENTO

Outra aplicação importante e muito comum dos amplificadores operacionais é em chaveamento. Tais circuitos são encontrados em uma grande variedade de aplicações nas quais os níveis de sinal devem ser monitorados e comparados com tensões de referência, tais como em circuitos para amostragem, circuitos de detecção de picos, temporizadores analógicos, circuitos projetados para produzir sinais de nível limitado e circuitos de interface entre os domínios digital e analógico. As Figuras 3-15a e 3-15b mostram dois circuitos comparadores básicos e sua resposta de saída *versus* as tensões de entrada. No circuito mostrado em (a), a tensão de entrada é comparada com a do ponto comum, enquanto que em (b) a comparação é feita com uma tensão de referência V_{ref}. O comportamento do primeiro comparador é entendido se escrevemos a Equação 3-1 e reconhecemos que como a entrada não-inversora está conectada ao ponto comum, então, $v_+ = 0$. Encontramos que

$$v_o = -A (v_- - v_+)$$
$$= -Av_- = -Av_{\text{entrada}}$$

Como mostrado pelo gráfico à direita da Figura 3-15a, a equação acima se aplica a uma região limitada em qualquer um dos lados da tensão de entrada de 0 V. Para um circuito amplificador operacional típico, com um ganho de circuito aberto de 10^6, a tensão de saída $v_{\text{saída}}$ deverá variar de 0 a 10 V quando a tensão de entrada v_{entrada} variar de zero até 10^{-5} V (10 μV). Conforme mostrado nesse gráfico, o afastamento da linearidade entre as tensões de entrada e de saída se inicia em tensões acima de 10 μV ou para tensões de saída maiores que 10 V. Finalmente, a tensão de saída torna-se independente da tensão de entrada e atinge um limite de saída negativo ou um positivo. Alguns amplificadores operacionais têm a tendência de permanecerem neste limite de tensão, mesmo que por pouco tempo, até mesmo depois que a tensão de entrada retorna a zero. Para evitar esse problema e assegurar que o amplificador operacional permaneça na faixa na qual se aplica a Equação 3-5, um diodo Zener (Seção 2D-3) com uma tensão de ruptura menor que 10 V é inserido no circuito de realimentação como está mostrado na Figura 3-15c. Desta forma, uma variação na tensão de entrada de 5 μV faz com que o circuito passe de um estado de condução a um de não-condução. Então, o circuito constitui uma chave eletrônica que apresenta apenas dois estados: um em que a saída é de 5 V e outro em que a tensão de saída é próxima de zero.

Chaves eletrônicas, tais como as discutidas nesta seção, têm ao menos duas vantagens significativas em relação às suas análogas mecânicas; primeiro, são muito sensíveis porque A é grande; e segundo, exibem respostas muito rápidas. Circuitos especiais disponíveis para aplicações em chaveamento são chamados de *comparadores*. Esses dispositivos exibem ganhos de 10^6 ou maiores e tempos de ascensão iguais a 200 ns ou menores. São essas propriedades que os tornam tão importantes para interfaces de computadores e outras aplicações em chaveamento.

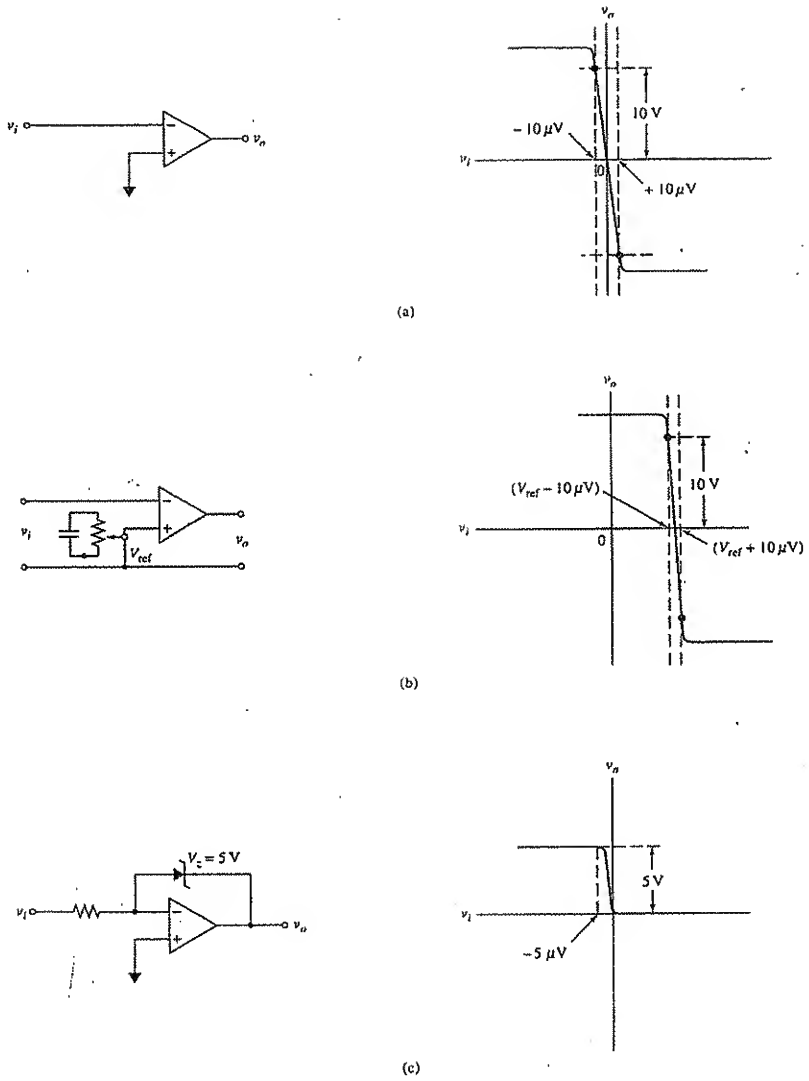
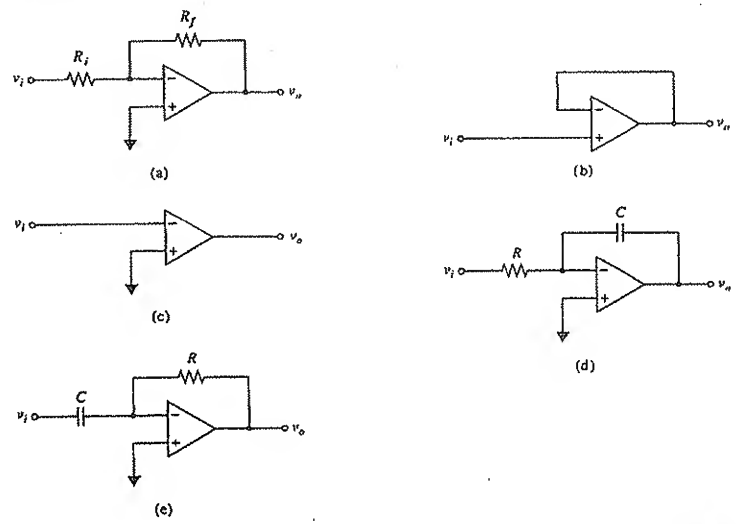


Figura 3-15 Circuitos de amplificadores operacionais de chaveamento e funções de transferência.

3G QUESTÕES E PROBLEMAS

3-1 Um sinal de tensão na forma de onda senoidal de baixa freqüência é a apresentada aos circuitos que seguem. Esboce a saída de cada circuito.



3-2 Assuma os seguintes valores para as componentes do circuito de corrente contínua na Figura 3-4: $R_i = 1{,}00$ kΩ, $R_f = 30{,}0$ kΩ, $A = 200$, e $V_i = 0{,}910$ mV. Calcule (a) v_o, (b) I_L (c) I_f.

3-3 Calcule a taxa de transição e o tempo de ascensão para um amplificador operacional com uma largura de banda de 50 MHz.

3-4 Determine o erro relativo resultante se usarmos a Equação 3-6 para calcular v_o em vez de usar as expressões mais exatas se $R_i = 2{,}00$ MΩ, $R_f = 40{,}0$ MΩ, e $A = 5 \times 10^4$.

3-5 Projete um circuito que tenha uma saída dada por

$$-v_o = 3v_1 + 5v_2 - 6v_3$$

3-6 Projete um circuito para calcular o valor médio de três tensões de entrada, multiplicado por 1.000.

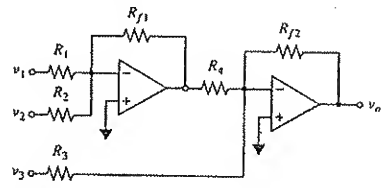
3-7 Projete um circuito para realizar o seguinte cálculo:

$$-y = \frac{1}{10}(5x_1 + 3x_2)$$

3-8 Projete um circuito para realizar o seguinte cálculo:

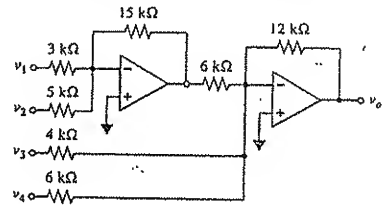
$$-v_o = 4v_i + 1{,}00 \times 10^3 I_i$$

3-9 Para o circuito seguinte

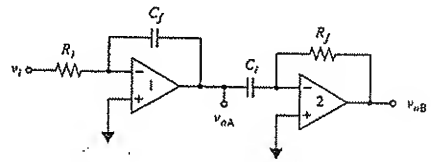


(a) Escreva uma expressão que forneça a tensão de saída em termos das três tensões de entrada e das várias resistências.
(b) Indique a operação matemática realizada pelo circuito quando $R_1 = R_{f1} = 200\ k\Omega$; $R_4 = R_{f2} = 400\ k\Omega$; $R_2 = 50\ k\Omega$; $R_3 = 10\ k\Omega$.

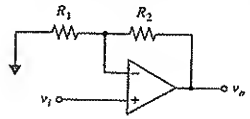
3-10 Mostre a relação algébrica entre a tensão de entrada e a de saída para o seguinte circuito:



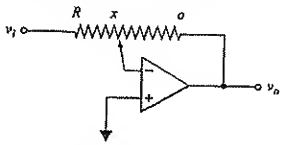
3-11 Para o circuito abaixo, esquematize as saídas em v_{oA} e v_{oB}, se a entrada for inicialmente zero, mas for comentada para uma tensão constante positiva no tempo zero.



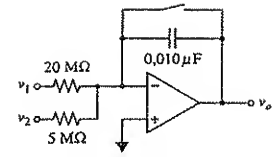
3-12 Obtenha uma relação entre $v_{entrada}$ e $v_{saída}$ para o seguinte circuito:



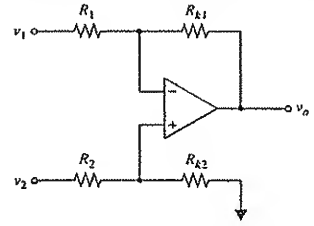
3-13 No circuito seguinte, R é um resistor variável. Derive uma equação que descreva $v_{saída}$ como uma função de $v_{entrada}$, e a posição do cursor móvel do divisor de voltagem (x). Realize a derivação de forma tal que x seja zero se a resistência no circuito de realimentação for igual a zero.



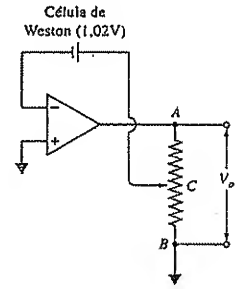
3-14 Obtenha uma expressão para o potencial de saída do seguinte circuito:



3-15 Mostre que, quando as quatro resistências são iguais, o circuito seguinte torna-se um circuito de subtração.



3-16 O fio AB sobre o qual desliza um cursor tem um comprimento de 100 cm. Em que posição C deveria ser estabelecido o contato de modo a fornecer um potencial de exatamente 3,00 V? O potencial da célula de Weston é 1,0183 V.



3-17 Projete um circuito que produza a seguinte saída:

$$v_o = 4{,}0\int_0^t v_1\,dt + 5{,}0\int_0^t v_2\,dt$$

3-18 Projete um circuito que produza a seguinte saída:

$$v_o = 2{,}0\int_0^t v_1\,dt - 6{,}0(v_2 + v_3)$$

3-19 Faça um gráfico da tensão de saída de um integrador após 1, 3, 5 e 7 s após a integração ter começado e se o resistor de entrada for de 2,0 MΩ, o capacitor de realimentação for de 0,2 μF, e a tensão de entrada for de 4,0 mV.

Capítulo

4

Eletrônica Digital e Microcomputadores

A velocidade com a qual o crescimento da tecnologia para eletrônica, instrumentação e microcomputadores ocorre é difícil de ser assimilada. Duas décadas atrás, os computadores eram caros, grandes e incômodos e raramente eram vistos nos laboratórios químicos; mas, na última década, o advento dos microcomputadores produzidos em massa e mais baratos, junto com uma coleção de dispositivos periféricos, fez com que estes passassem de itens raros a comuns. Microcomputadores e microprocessadores são encontrados atualmente na maioria dos instrumentos de laboratório, incluindo até mesmo balanças e pHmetros. Na Seção 4D, discutiremos a diferença entre microprocessadores e microcomputadores.

A proliferação da instrumentação computadorizada e automatizada força os químicos a desenvolverem uma compreensão sobre as vantagens e limitações dos computadores e dos dispositivos eletrônicos modernos. Embora seja impossível, e talvez indesejável, que todos os químicos tenham um conhecimento da eletrônica e de computadores ao nível de elaboração de projetos, o desenvolvimento de módulos de circuitos integrados de funções altamente específicas e de hardware *para aquisição de dados lhes permite a tomada de decisões estratégicas, conceitualmente simples, sobre a implementação da eletrônica e tecnologia computacional. Nesta visão estratégica, de cima para baixo, assumimos a perspectiva de que um instrumento é um conjunto de módulos funcionais que podem ser representados como blocos em um diagrama esquemático, como os apresentados na Figura 4-2 ou Figura 4-13. Usando tal abordagem, é possível efetuar medidas físico-químicas muito sofisticadas através da conexão de diversos módulos, circuitos integrados ou computadores na seqüência correta. Normalmente não é necessário ter um conhecimento detalhado do projeto interno de um sistema instrumental. Além de facilitar o processo de aprendizado, a abordagem "de cima para baixo", auxilia no diagnóstico de mal funcionamento dos sistemas e na aplicação inteligente dos sistemas instrumentais para a solução de problemas químicos.*

Os circuitos digitais oferecem algumas vantagens importantes sobre os circuitos analógicos correspondentes. Por exemplo, são menos suscetíveis a ruído externo, e os sinais codificados digitalmente podem, em geral, ser transmitidos com um grau maior de confiabilidade. Segundo, os sinais digitais podem ser transmitidos diretamente a computadores digitais, o que significa que um software *pode ser usado para extrair a informação da saída de sinais dos instrumentos utilizados em química.*

Este capítulo pretende servir como trampolim, incentivando estudos adicionais e o uso de sistemas instrumentais modernos. Nossas metas são (1) fornecer uma breve visão geral de como a informação digital pode ser codificada, (2) introduzir alguns dos componentes básicos dos circuitos digitais e dos microcomputadores, (3) descrever algumas das interações mais comuns entre instrumento e computador e (4) ilustrar como computadores e software *são utilizados em um laboratório analítico.*[1]

[1] Para mais informações, veja H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections.* Washington, DC: American Chemical Society, 1994; A. J. Diefenderfer and B. E. Holton, *Principles of Electronic Instrumentation*, 3a. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1994; K. L. Ratzlaff, *Introduction to Computer Assisted Experimentation.* New York: Wiley, 1987; S. C. Gates and J. Becker, *Laboratory Automation Using the IBM-PC.* New York: Prentice-Hall, 1989.

4A SINAIS ANALÓGICOS E DIGITAIS

Como descrito no Capítulo 1, os dados químicos estão codificados nos *domínios digital, analógico* ou *de tempo*. Um exemplo de fenômeno discreto em um domínio não-elétrico que pode ser facilmente convertido em um domínio digital é a energia radiante produzida pelo decaimento de espécies radioativas. A informação consiste de uma série de pulsos de energia que são produzidos pelo decaimento de cada átomo. Esses pulsos podem ser convertidos para um domínio elétrico, primeiro como pulsos analógicos e depois como pulsos digitais que podem ser contados, através do uso de um transdutor de entrada apropriado. A informação resultante pode ser interpretada e manipulada como um número inteiro de decaimentos, que é uma forma de informação não-elétrica.

É importante salientar que um sinal resultante de um fenômeno químico pode ser interpretado como sendo contínuo ou discreto, dependendo da sua intensidade e de como ele é observado. Por exemplo, a radiação de cor amarela produzida pelo aquecimento de íons sódio em uma chama é geralmente medida com um fototransdutor que converte a energia radiante em uma corrente analógica, que pode variar continuamente em um intervalo considerável. Entretanto, para uma radiação de baixa intensidade, um transdutor projetado adequadamente pode responder a cada fóton, produzindo um sinal que consiste de uma série de pulsos analógicos que podem ser convertidos a pulsos digitais e então contados.

Em instrumentos modernos, freqüentemente, um sinal analógico, tal como o mostrado na Figura 4-1a, é convertido em um sinal digital (Figura 4-1b) por amostragem e registro da saída analógica a intervalos de tempo regulares. Em seção posterior, consideraremos como a conversão é efetuada com um *conversor analógico-digital* (em inglês, *analog-to-digital converter* – ADC).

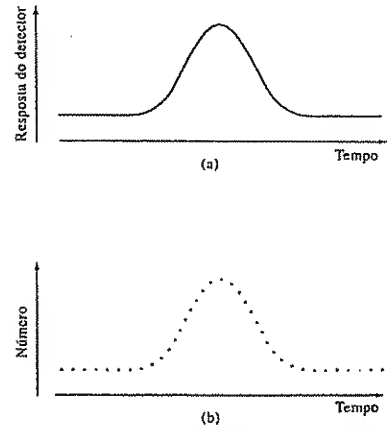


Figura 4-1 Gráficos de resposta do detector *versus* tempo para o mesmo sinal (a) no domínio analógico e (b) no domínio digital.

4B CONTAGEM E ARITMÉTICA COM NÚMEROS BINÁRIOS

Em uma medida digital típica, um *contador eletrônico* de alta velocidade é usado para contar o número de eventos que ocorrem dentro de um conjunto especificado de condições limites. Exemplos de tais sinais incluem o número de fótons ou partículas de decaimento alfa emitidas por um analito por segundo, o número de gotas de um titulante ou o número de passos de um motor de passos usado para liberar um reagente de uma seringa. As condições limites podem incluir um intervalo de tempo, como um segundo, que fornece a freqüência do sinal em hertz, ou uma dada alteração em uma variável experimental, como pH, absorbância, corrente ou tensão.

A contagem eletrônica de tais sinais requer primeiramente que eles sejam convertidos em níveis de sinais digitais para fornecer uma série de pulsos de igual voltagem, compatível com o circuito digital do contador. Finalmente, esses pulsos são convertidos por um contador em números binários para processamento por um computador ou em um número decimal para um mostrador alfa-numérico. A contagem eletrônica é realizada em números binários codificados em decimais (em inglês, *binary-coded-decimal* – BCD) ou em números binários. Em ambos, somente dois dígitos, 0 e 1, são necessários para representar qualquer número. Em contadores eletrônicos, o 0 é usualmente representado por um sinal de cerca de 0 V e o 1, por uma tensão de tipicamente 5 V. É importante reconhecer que esses níveis de tensão dependem da tecnologia empregada e são diferentes para diferentes famílias lógicas. Por exemplo, muitos microprocessadores modernos e avançados usam cerca de 3 V para representar um 1 e 0 V para representar um 0.

4B-1 O Sistema Numérico Binário

Cada dígito em um sistema numérico decimal representa o coeficiente de alguma potência de 10. Então, o número 3.076 pode ser escrito como

$$\begin{array}{cccc} 3 & 0 & 7 & 6 \end{array}$$

$$6 \times 10^0 = 0006$$
$$7 \times 10^1 = 0070$$
$$0 \times 10^2 = 0000$$
$$3 \times 10^3 = 3000$$
$$\text{Soma} = 3076$$

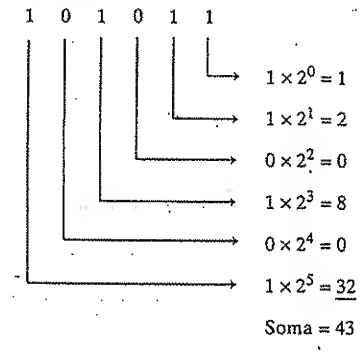
De forma similar, cada dígito de um sistema numérico binário corresponde a um coeficiente de uma potência de base 2.

4B-2 Conversão de Números Binários e Decimais

A Tabela 4-1 apresenta a relação entre alguns números decimais e binários. Os exemplos que seguem ilustram métodos para conversões entre os dois sistemas.

EXEMPLO 4-1

Converta o número 101011 no sistema binário em um número decimal. Os números binários são expressos em termos da base 2. Então,



EXEMPLO 4-2

Converta o número decimal 710 em um número binário.

Como primeiro passo, determinamos a maior potência de 2 que é menor que 710. Então, como $2^{10} = 1024$,

$$2^9 = 512 \text{ e } 710 - 512 = 198$$

O processo é repetido para 198:

$$2^7 = 128 \text{ e } 198 - 128 = 70$$

Continuando, encontramos que:

$$2^6 = 64 \text{ e } 70 - 64 = 6$$
$$2^2 = 4 \text{ e } 6 - 4 = 2$$
$$2^1 = 2 \text{ e } 2 - 2 = 0$$

O número binário é então calculado como segue:

$$1\ 0\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0$$
$$2^9\ -\ 2^7\ 2^6\ -\ -\ -\ 2^2\ 2^1\ -$$

É conveniente observar que, no sistema de numeração binário, o dígito binário, ou *bit*, mais à direita no número é chamado de *bit* menos significativo (em inglês, *least significant bit* – LSB); e aquele mais à esquerda é o *bit* mais significativo (em inglês, *most significant bit* – MSB).

TABELA 4-1 Relação entre Alguns Números Decimais e Binários

Número Decimal	Representação Binária
0	0
1	1
2	10
3	11
4	100
5	101
6	110
7	111
8	1000
9	1001
10	1010
12	1100
15	1111
16	10000
32	100000
64	1000000

4B-3 Aritmética Binária

A aritmética com números binários é similar, porém muito mais simples que a aritmética decimal. Além disso, somente quatro combinações são possíveis:

$$\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 1 & 1 \\ +0 & +1 & +0 & +1 \\ \hline 0 & 1 & 1 & 10 \end{array}$$

Observe que, na última soma, um 1 é levado para a próxima potência de 2. Similarmente, para a multiplicação,

$$\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 1 & 1 \\ \times 0 & \times 1 & \times 0 & \times 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

O exemplo seguinte ilustra o uso dessas operações.

EXEMPLO 4-3

Faça os seguintes cálculos, com aritmética binária: **(a)** 7 + 3, **(b)** 19 + 6, **(c)** 7 × 3 e **(d)** 22 × 5.

(a)
$$\begin{array}{cc} 7 & 111 \\ +3 & +11 \\ \hline 10 & 1010 \end{array}$$

(b)
$$\begin{array}{cc} 19 & 10011 \\ +6 & +110 \\ \hline 25 & 11001 \end{array}$$

(c)
$$\begin{array}{cc} 7 & 111 \\ \times 3 & \times 11 \\ \hline 21 & 111 \\ & 111 \\ \hline & 10101 \end{array}$$

(d)
$$\begin{array}{cc} 22 & 10110 \\ \times 5 & \times 110 \\ \hline 110 & 11001 \\ & 00000 \\ & 10110 \\ \hline & 1101110 \end{array}$$

Observe que a operação de transportar para o vizinho é feita de forma similar à do sistema decimal. Então, em **(a)** a soma de dois algarismos iguais a um na coluna da direita é igual a 0 mais 1 que é transportado para a próxima coluna à esquerda. Aqui, a soma de três algarismos um é igual a 1 mais 1 que é transportado para a próxima coluna. Finalmente, este transporte combinado com o um da próxima coluna dá 0 mais 1 como dígito mais significativo.

4C COMPONENTES DE CIRCUITOS DIGITAIS BÁSICOS

A Figura 4-2 é um diagrama de blocos de um instrumento para efetuar a contagem do número de pulsos elétricos que são recebidos de um transdutor por unidade de tempo. O sinal de tensão do transdutor passa primeiro por um formatador que remove os pequenos sinais de fundo (*background*, em inglês) e converte os sinais pulsados de grande intensidade em pulsos retangulares, que apresentam a mesma freqüência que o sinal de entrada. O sinal resultante é então apresentado a uma porta na qual a saída de uma base de tempo (*clock*, em inglês) interna define um intervalo de tempo exato t, durante o qual os pulsos de entrada são acumulados pelo contador. Finalmente, a saída binária codificada em decimal do contador é decodificada e apresentada como um número decimal.

4C-1 Formatador de Sinal

A Figura 4-3a mostra um circuito típico de um formatador de sinal (em inglês, *signal shaper*), que usa um comparador de tensão para converter o sinal de entrada em uma onda de forma quadrada mostrada na Figura 4-3c. De acordo com a Figura 3-15c, a saída de um comparador tem dois níveis de tensão, +5 V ou 0 V; estes dois níveis, geralmente chamados de *estados lógicos*, estão representados respectivamente como 1 e 0 nas Figuras 4-2 e 4-3. Comparadores comerciais, como o LM311, são projetados para que suas saídas apresentem os estados 0 V (LO ou 0) ou 5 V (HI ou 1). Esses níveis lógicos são compatíveis com os circuitos integrados digitais mais modernos. Considerando a tensão de entrada do comparador v_i e a tensão de referência V_{ref}, podemos dizer que se $v_i > V_{ref}$, a saída está em um estado lógico 1; por outro lado, se $v_i < V_{ref}$, a saída está em um estado lógico 0. Observe que o comparador responde somente a sinais maiores que V_{ref} e ignora as flutuações no *background*, desde que essas flutuações ou ruídos sobre o sinal sejam suficientemente pequenos, de forma que o sinal permaneça abaixo de V_{ref}.

4C-2 Contadores Binários

Contadores eletrônicos empregam uma série de circuitos binários para contar pulsos elétricos. Esses circuitos são basicamente chaves eletrônicas que têm somente dois estados lógicos possíveis, HI e LO ou 1 e 0. Cada circuito pode então ser usado para representar um *bit* de um número binário (ou o coeficiente de uma potência de base 2). Dois circuitos podem ter quatro saídas possíveis: 0/0, 0/1, 1/0 e 1/1. Podemos facilmente mostrar que três desses circuitos têm oito diferentes combinações, ao passo que quatro têm 16. Então, n circuitos tem 2^n combinações de saída distinguíveis. Usando-se um número suficiente de estágios de circuitos, o número de *bits* significativos em uma contagem pode ser tão grande quanto desejado. Assim, sete estágios têm 128 esta-

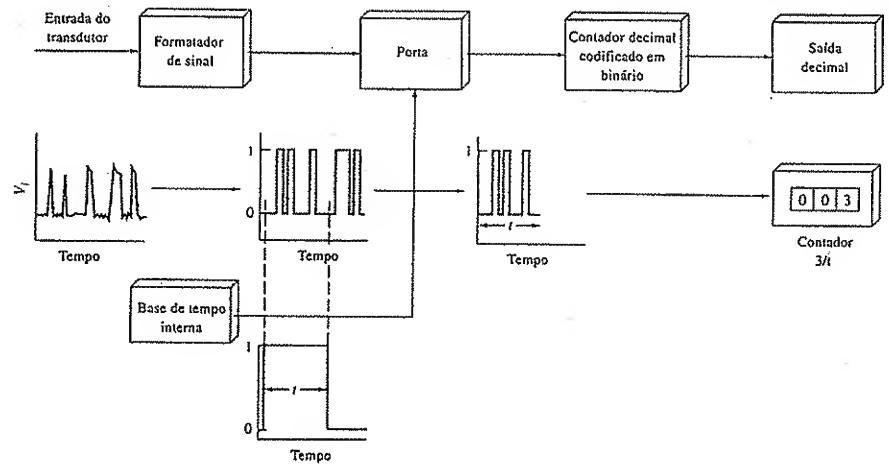


Figura 4-2 Um contador para a determinação do número de pulsos de tensão por segundo.

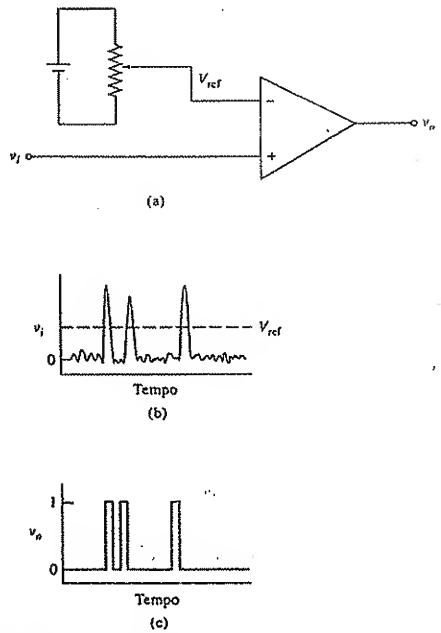


Figura 4-3 Um formatador de sinal: (a) circuito, (b) sinal de entrada, (c) sinal de saída.

dos, os quais poderiam fazer uma contagem tão exata como 1 parte em 128 ou seja, relativamente, algo melhor do que 1%.

Um circuito conveniente para contagem é o chamado *flip-flop JK*. Esse circuito varia seu nível de saída quando o sinal de entrada varia do estado lógico 1 ao 0; se *não há variação na saída* isto está associado com uma variação de entrada de 0 para 1. *Flip-flops* são circuitos integrados constituídos de uma combinação adequada de diodos, resistores e transistores.

A Figura 4-4 mostra como quatro *flip-flops* podem ser dispostos para produzir um dispositivo contador que pode contar de 0 até 15. *Flip-flops* adicionais poderão estender a faixa a números maiores. Então, cinco *flip-flops* resultarão em um intervalo de 0 a 31 e seis, um intervalo de 0 a 63. A Figura 4-5 mostra as formas de onda dos sinais que aparecem nos *flip-flops A*, *B*, *C* e *D* do contador mostrado na Figura 4-4. Como podemos ver, pela forma de onda na parte superior, o sinal de entrada *I* é constituído de uma série de pulsos de tensão de igual amplitude e freqüência, que são primeiramente convertidos no comparador em uma onda retangular mostrada como sinal *S*. O sinal da porta *G* inicializa a contagem quando o pulso 1, saindo do comparador, vai de 1 a 0. Finalmente, após um intervalo de tempo predeterminado *t*, o sinal da porta termina a contagem, a qual conforme vemos na figura corresponde a 12 eventos.

Antes que a contagem seja iniciada, limpa-se todos os *flip-flops*, isto é, todos são levados a seu estado 0. Neste ponto, todos os diodos emissores de luz (em inglês, *light-emitting-diodes* – LEDs), na Figura 4-4, estão desligados (*off*). No início da contagem, o *flip-flop A* passa de 0 a 1 como conseqüência da variação do sinal do comparador de 1 a 0 (veja a primeira linha vertical pontilhada, Figura 4-5). Neste ponto, o LED *A* está ligado (*on*) e permanece assim até que o sinal *S* mude outra vez de 1 a 0 (veja a segunda linha vertical). Esta mudança *on* e *off* do LED *A* continua até o instante de tempo t_2; observe que o LED *A* está desligado (*off*) neste ponto.

Como pode ser observado na Figura 4-5, a saída do *flip-flop A* é também uma onda quadrada que tem uma freqüência que é exatamente metade daquela do sinal de entrada *S*. Fica também evidente que a resposta do *flip-flop B* ao sinal vindo do *flip-flop A* é exatamente análoga à resposta de *A* ao sinal *S*. Então, *B* é uma onda quadrada que tem uma freqüência que é metade daquela de *A* e um quarto da que corresponde a *S*. Similarmente, a saída do binário *C* tem uma freqüência que é um oitavo de *S*, enquanto que a freqüência do sinal *D* é um dezesseis avos daquele de *S*. Esta função é algumas vezes usada para escalonar a freqüência de um sinal por uma dada fração conforme descrito na Seção 4C-4.

Após um tempo t_2, vê-se que os *flip-flops C* e *D* terminam em um estado lógico 1, enquanto que *A* e *B* estão na condição 0. Esses estados correspondem ao número binário 1100, que é igual a 12 no sistema decimal. A Figura 4-4 também mostra como a contagem binária pode ser obtida diretamente de um conjunto de LEDs.

4C-3 Contagem Decimal

Para a maioria dos contadores, a apresentação mostrada pelos LEDs na Figura 4-4 não está na forma binária, mas na forma decimal mais conveniente e facilmente compreendida. Vários sistemas têm sido desenvolvidos para a conversão de binário a decimal. O sistema mais comum é o chamado sistema 8421, ou o *sistema binário codificado em decimal*. Cada dígito em um número decimal está representado por um conjunto de quatro *flip-flops* como mostrado na Figura 4-4. Somente 10 de 16 estados possíveis são utilizados. O sistema está arranjado de forma que, após uma contagem de nove, as saídas de todos os *flip-flops* retornam ao zero utilizando a transição binária de 1 a 0 em D para alimentar o *flip-flop* A do próximo conjunto. Como um conjunto de quatro *flip-flops* é usado para uma década de contagem decimal, o conjunto é geralmente chamado de *unidade de contagem de décadas* (em inglês, *decade-counting unit* – DCU). A Figura 4-6 ilustra como quatro unidades de contagem de décadas podem resultar em um número decimal com quatro algarismos significativos (6395).

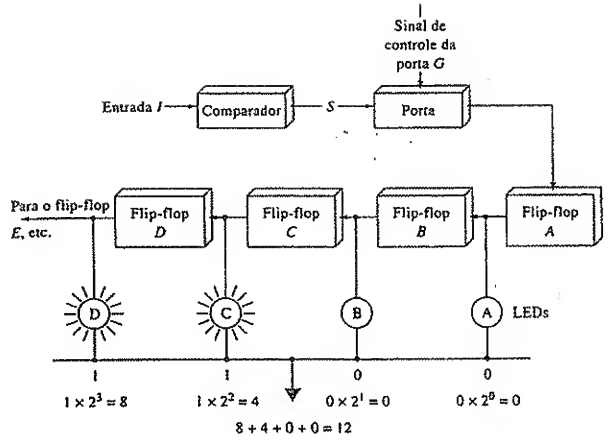


Figura 4-4 Um contador binário para números de 0 até 15. A contagem mostrada é binária (1100) correspondente ao decimal (12).

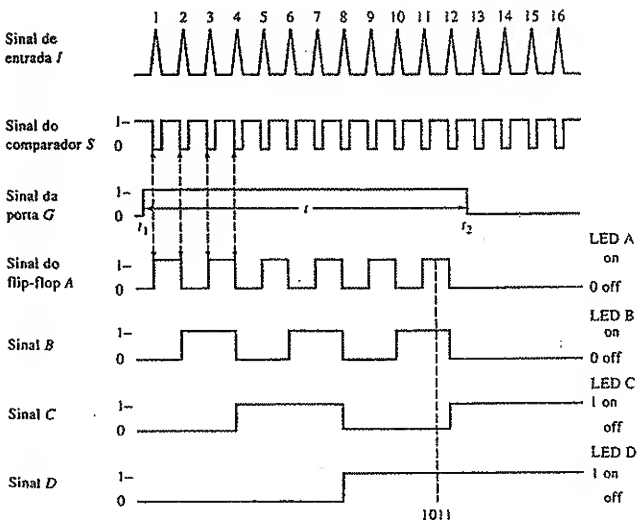


Figura 4-5 Formas de onda dos sinais em vários pontos do contador mostrado na Figura 4-4. A contagem durante o período de tempo *t* é igual ao binário 1011 ou ao decimal 11.

4C-4 Escalonadores ou Divisores de Freqüência

Da Figura 4-5, e a discussão que a acompanha, vemos que um pulso de saída é produzido no *flip-flop D* a cada 16 pulsos de entrada. Então, com uma série de *flip-flops* é possível reduzir o número de pulsos de uma fração conhecida. As unidades de contagem de décadas também podem ser colocadas em série, com cada unidade reduzindo o número de contagens por um fator de 10. O processo de redução de contagem por uma fração conhecida é chamado de escalonamento ou divisão de freqüência e torna-se importante quando a freqüência de um sinal é maior do que é possível acomodar em um dispositivo de contagem. Nessa situação, um escalonador ou divisor de freqüência (*scaler*, em inglês) é introduzido entre a fonte de sinal e o contador.

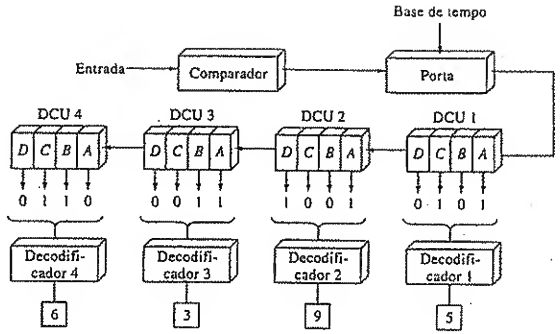


Figura 4-6 Um contador binário codificado em decimal com quatro unidades de contagem de décadas – DCUs.

4C-5 Base de tempo

Muitas aplicações digitais requerem uma fonte de freqüência conhecida altamente reprodutível e exata para ser usada em conjunto com medidas de tempo. Geralmente, as fontes eletrônicas de freqüência estão baseadas em cristais de quartzo que exibem o *efeito piezoelétrico*, conforme descrito na Seção 1C-4. A freqüência ressonante de um cristal de quartzo depende da massa e das dimensões do cristal. Variando-se esses parâmetros, podem ser obtidas freqüências elétricas de saída variando entre 10 kHz e 50 MHz ou maiores. Tipicamente, essas freqüências são constantes em até 100 ppm. Com precauções especiais, tais como controle preciso de temperatura, podem ser fabricados osciladores de cristal para padrões de tempo que são exatos em 1 parte em 10 milhões.

O uso de uma série de contadores de décadas com osciladores de quartzo fornece uma base de tempo (*clock*, em inglês) precisa cuja freqüência pode ser variada em passos de talvez 0,1 Hz a 10 MHz.

4C-6 Conversores Digital-Analógicos (DAC)

Os sinais digitais freqüentemente são convertidos aos seus correspondentes analógicos para o controle de instrumentos ou para serem mostrados em dispositivos de saída, tais como em dispositivos de leitura ou registradores analógicos. A Figura 4-7 ilustra o princípio de uma das formas usuais de efetuar essa conversão, que está baseada em uma *malha de resistores calibrados* (*weighted-resistor ladder*, em inglês). Observe que o circuito é similar ao circuito de soma mostrado na Figura 3-13b, com quatro resistores calibrados com pesos na razão 8:4:2:1. Da discussão dos circuitos de soma, podemos mostrar que a saída v_{DAC} é dada por

$$v_{DAC} = -V_{ref}\left(\frac{D}{1}+\frac{C}{2}+\frac{B}{4}+\frac{A}{8}\right) \qquad (4\text{-}1)$$

onde V_{ref} é a tensão associada com o estado lógico 1 e D, C, B e A representam os estados lógicos (0 ou 1) para um número binário de 4 *bits*, no qual A é o *bit* menos significativo e D é o mais significativo. A Tabela 4-2 mostra a saída analógica de uma rede de malhas de resistores calibrados mostrada na Figura 4-7 quando V_{ref} é igual a 5 V.

A resolução de um conversor digital-analógico (em inglês, *digital-to-analog converter* – DAC) depende do número de *bits* de entrada que o dispositivo pode comportar. Um dispositivo de n *bits* tem uma resolução de uma parte em 2^n. Então, um conversor digital-analógico de 10 *bits* tem 2^{10} ou 1.024 tensões de saída e, portanto, uma resolução de 1 parte em 1.024, e um conversor digital-analógico de 12 *bits* tem uma resolução de 1 parte em 4.096. Observe que, em nossa discussão de conversores digital-analógico e analógico-digital, usamos o símbolo n para representar o número de *bits* de resolução do dispositivo, enquanto N representa a saída digital.

4C-7 Conversores Analógico-Digitais (ADC)

A saída da maioria dos transdutores usados em instrumentos analíticos é constituída por um sinal analógico. Para fazer uso das vantagens da eletrônica digital e do processamento de dados do computador, é necessário converter o sinal analógico do domínio analógico para o domínio digital. A Figura 4-1 ilustra tal processo de digitalização. Numerosos métodos são usados para esse tipo de conversão. Dois tipos comuns de conversores analógico-digitais (em inglês,

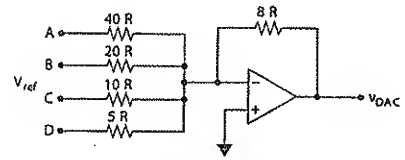


Figura 4-7 Um conversor digital-analógico (DAC) de 4 *bits*. Aqui A, B, C e D valem +5 V para o estado lógico 1 e são iguais a 0 V para o estado lógico 0.

TABELA 4-2 Saída Analógica do Conversor Digital-Analógico da Figura 4-7

Número Binário DCBA	Decimal Equivalente	v_{DAC}*
0000	0	0 V
0001	1	–1,0 V
0010	2	–2,0 V
0011	3	–3,0 V
0100	4	–4,0 V
0101	5	–5,0 V

*Aqui, o estado lógico 1 corresponde a +5 V.

analog-to-digital converter – ADC) serão descritos aqui: o conversor analógico-digital em escada e o conversor analógico-digital de aproximações sucessivas.

Conversor Analógico-Digital em Escada

A Figura 4-8 representa um esquema simplificado de um dispositivo para converter uma tensão analógica desconhecida V_i em um número digital N. Neste caso, utiliza-se um contador binário de n *bits*, controlado pelo sinal de uma base de tempo de quartzo, para acionar um conversor digital-analógico de n *bits*, similar ao descrito na seção anterior. A saída do conversor digital-analógico é uma tensão de saída *em forma de escada* v_{DAC} mostrada na parte inferior da figura. Cada degrau desse sinal corresponde a um incremento de voltagem, por exemplo 1 mV. A saída do conversor digital-analógico é comparada com a entrada desconhecida V_i por meio do comparador. Quando as duas tensões se tornam idênticas, dentro da resolução do conversor digital-analógico, o comparador altera seu estado lógico de 1 para 0, o que, por sua vez, para o contador. A contagem N de 1 para 0 corresponde então à tensão de entrada em unidades de milivolts. Fechando a chave de reinicialização, o contador retorna a zero preparando-se para a conversão de uma nova tensão, a qual se inicia pela abertura da chave de reinicialização. A tensão de entrada V_i deve ser mantida constante durante o processo de conversão para assegurar que a saída digital corresponda à tensão desejada.

Quanto maior a resolução do conversor digital-analógico, mais precisamente o número representará v_i. Esse tipo de conversor ilustra claramente o processo de medida. O conversor digital-analógico atua como um padrão de referência que é comparado a v_i pelo detector de diferenças (o comparador). O tempo de conversão é $t_c = Nt_p$, onde N é a saída do contador, que varia com v_i. Esse tempo de conversão é vantajoso se v_i for relativamente pequeno a maior parte do tempo. Se v_i for grande a maior parte do tempo, então t_c será proporcionalmente mais longo. Esse tipo de conversor analógico-digital é geralmente usado em espectroscopia nuclear e áreas relacionadas, nas quais sinais de *background* de baixa intensidade são encontrados. A freqüência do oscilador pode ser tão alta como 100 MHz quando são usados contadores, conversores digital-analógicos e comparadores de alta velocidade.

A operação do conversor analógico-digital em escada pode ser contínua se substituímos o contador simples por um contador "para cima/para baixo" controlado pelo comparador. Se v_i aumenta, a saída do comparador vai ao estado lógico 1 e o contador vai para cima; e se v_i diminui, o contador decresce sua contagem. Quando a saída do conversor digital-analógico cruza com v_i, o contador se alterna entre N e $N-1$, um intervalo que está dentro de $\pm\frac{1}{2}$LSB (o *bit* menos significativo) de v_i. Esse tipo de conversor analógico-digital trabalha bem quando v_i varia muito lentamente com relação ao tempo de conversão ou quando uma saída contínua é importante.

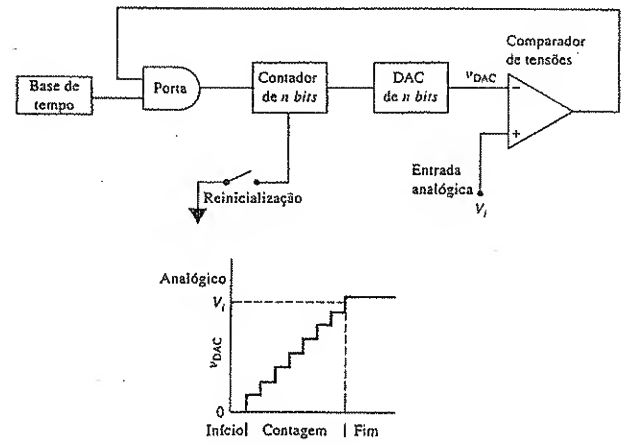


Figura 4-8 Um conversor analógico-digital (ADC) em escada.

Conversor Analógico-Digital por Aproximações Sucessivas

Para compreender como um conversor analógico-digital por aproximações sucessivas trabalha, consideraremos a seguinte questão: Qual é o número mínimo de tentativas necessário para determinar, *com certeza*, um número N que está entre 0 e 15? Assuma que, a cada tentativa, será dito a você se o número mencionado é maior ou menor que N. A resposta é que não mais que quatro tentativas são necessárias. Para ilustrar, suponhamos que 10 seja o número-alvo. Vamos dividir o intervalo na metade e supor que o número desconhecido seja 7. O número 7 é menor que 10, então a metade superior do intervalo é novamente dividida ao meio e adicionada a 7 para obter um segundo número, $N = 7 + 4 = 11$. Esse número é maior; então diminui-se 4, e a metade de quatro é adicionada ao 7, para resultar em $N = 9$, que está abaixo. Finalmente, metade de 2 é adicionada a 9 para obter o número-alvo $N = 10$. A abordagem por aproximações sucessivas até a obtenção do valor final está mostrada no gráfico da Figura 4-9a. As regras para a aproximação sucessiva são as que seguem:

1. Começar com uma suposição de metade do intervalo.
2. Se for muito grande, rejeite a suposição.
3. Se for muito pequena, fique com o número tentativo.
4. Adicione metade do incremento prévio.
5. Repita os passos 2 até 4 até terminar.

Observe que n tentativas são necessárias para determinar um número no intervalo de 0 a 2^{n-1}. Por exemplo, 12 tentativas são necessárias para determinar com certeza um número entre 0 e 4.095.

O conversor analógico-digital de aproximações sucessivas usa exatamente a mesma lógica para chegar a um número binário ou número binário codificado em decimal (BCD) para representar uma tensão desconhecida V_i conforme é mostrado na Figura 4-9b. O conversor digital-analógico de 4 *bits* da Figura 4-7 é usado para ilustrar como o processo de aproximações sucessivas pode ser efetuado. Assuma que $V_i = 5{,}1$ V e que para todos os *bits* é, inicialmente, estabelecido o valor 0. O primeiro ciclo do oscilador estabelece o *bit* mais significativo MSB = 2^3 no valor 1, o que faz a tensão do conversor digital-analógico v_{DAC} variar a 8 V. Como $v_{DAC} > V_i$, o registrador de aproximações sucessivas (em inglês, *successive-approximation register* – SAR) zera o *bit* 2^3. O próximo ciclo do oscilador faz com que o *bit* 2^2 seja 1 e a tensão $v_{DAC} = 4\text{ V} < V_i$, resultando na passagem para o estado lógico 1 na saída do comparador. O registrador de aproximações sucessivas então confirma o *bit* $2^2 = 1$, antes de prosseguir para o próximo ciclo, no qual o *bit* $2^1 = 1$, para dar $v_{DAC} = 6\text{ V} > V_i$. A saída do comparador vai para zero, e portanto o SAR zera o *bit* 2^1. Finalmente, o SAR coloca $2^0 = 1$, para dar $v_{DAC} = 5\text{V} < V_i$, o que mantém o bit $2^0 = 1$. O número binário resultante, 0101, representa a tensão de entrada 5 V ± 0,5 V. Veja que a resolução é ± ½LSB, o que, neste caso, é ± 0,5 V.

Para aumentar a resolução do conversor analógico-digital, um conversor digital-analógico com a resolução requerida deve ser empregado, e o registrador de aproximações sucessivas deve ter um número correspondente maior de *bits*. Conversores analógico-digitais de 12 *bits*, com faixas de entrada de ±5 V, ±10 V, ou 0 a 10 V são típicos. Tais conversores têm um tempo de conversão fixo, usualmente 2 a 8 μs para 12 *bits*. Conversores de aproximações sucessivas desse tipo são muito usados na aquisição de dados computadorizada e temporizada. Como é importante que a tensão a ser medida não varie durante o processo de conversão, um amplificador rápido de amostragem e retenção é quase sempre usado para amostrar o sinal de interesse antes de ser apresentado ao conversor analógico-digital de aproximações sucessivas.

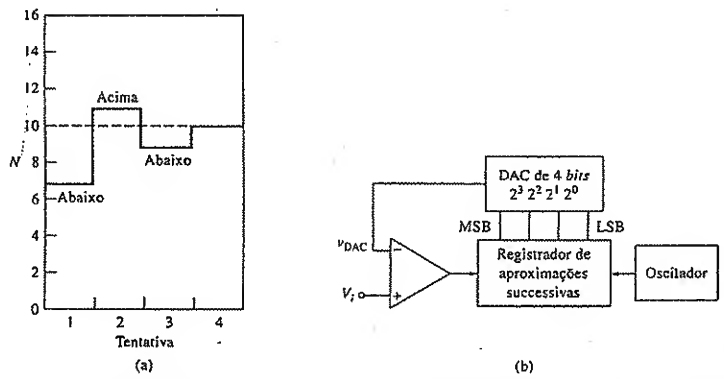


Figura 4-9 Um conversor analógico-digital (ADC) de aproximações sucessivas: (a) saída do conversor digital-analógico (DAC) durante o processo de conversão, (b) diagrama de blocos do conversor analógico-digital (ADC). MSB representa o *bit* mais significativo e LSB representa o *bit* menos significativo.

4D MICROPROCESSADORES E MICROCOMPUTADORES

Um microprocessador é um circuito integrado em larga escala constituído de milhares e até mesmo milhões de transistores, resistores, diodos e outros elementos miniaturizados acomodados em um único *chip* de silício com dimensões de poucos milímetros em cada lado. Um microprocessador atua freqüentemente como componente lógico e aritmético, chamado de *unidade central de processamento* (em inglês, *central processing unit* – CPU) de um microcomputador. Os microprocessadores também têm encontrado largo uso no controle de operações de itens diversos, tais como instrumentos analíticos, sistemas de ignição de automóveis, fornos de microondas, caixas registradoras e jogos eletrônicos.

Os microcomputadores consistem de um ou mais microprocessadores combinados com outros componentes que provêm memória, sincronização e funções de entrada e de saída. Os microcomputadores são encontrados cada vez mais no controle de instrumentos analíticos e no processamento, no armazenamento e na apresentação dos dados obtidos. Há pelo menos duas razões para conectar um computador a um instrumento analítico. A primeira é que torna-se possível a automação parcial ou completa das medidas. Normalmente, a automação leva a uma aquisição de dados mais rápida, o que encurta o tempo necessário para uma análise ou aumenta sua precisão pelo fato de possibilitar que repetições das medidas sejam feitas. Além disso, a automação freqüentemente permite um controle melhor e mais rápido das variáveis experimentais do que pode ser conseguido por um operador humano, resultando, assim, em dados mais precisos e exatos.

Uma segunda razão para que haja uma interface entre computadores e instrumentos é usufruir da sua tremenda capacidade de manusear dados e de realizar cálculos. Estas capacidades tornam possível o uso rotineiro de técnicas que, normalmente, seriam impraticáveis pelo excessivo tempo de computação. Entre as aplicações notáveis, encontramos os cálculos de transformadas de Fourier, a obtenção de média de sinais e as técnicas de correlação em espectroscopia para extrair pequenos sinais analíticos imersos no ruído.

O interfaceamento (conexão) desses dispositivos com instrumentos é um tema muito extenso e complexo para ser tratado detalhadamente neste texto. Por isso, a discussão neste capítulo está limitada a um resumo geral da terminologia de computadores, arquitetura e propriedades de microprocessadores e microcomputadores, alguns pacotes de *software* úteis empregados em aplicações instrumentais e as vantagens obtidas pelo uso desses dispositivos notáveis.

4D-1 Terminologia de Computadores

Um dos problemas com que se depara um novo usuário no campo dos computadores e suas aplicações é o conjunto confuso de novos termos e acrônimos, tais como CPU, ALU, PROM e SSIC. Infelizmente, esses termos geralmente não são definidos mesmo em apresentações introdutórias. Alguns dos termos mais importantes e abreviações estão definidos aqui; outros serão definidos à medida que aparecem na seqüência do capítulo. Uma lista dos acrônimos mais comuns pode ser encontrada no Apêndice 5.

Bits, Bytes e Palavras

Bits são representados em um computador por dois estados elétricos que diferem um do outro, geralmente por 2 a 5 V. Um grupo de oito *bits* é chamado de *byte*. Uma série de *bytes* dispostos em seqüência para representar uma peça de dados ou uma instrução é chamada de *palavra*. O número de *bits* (ou *bytes*) por palavra depende do computador; os tamanhos comuns encontrados são de 8, 16, 32 e 64 *bits*, ou 1, 2, 4 e 8 *bytes*.

Registradores

O bloco básico da arquitetura de computadores digitais é o registrador, um dispositivo físico que pode armazenar um *byte* completo ou uma palavra. Um contador binário de 16 *bits*, por exemplo, pode servir como um registrador que é capaz de armazenar uma palavra de 16 *bits*.

Os dados contidos em um registrador podem ser manipulados de várias formas. Por exemplo, um registrador pode ser *limpo*, um processo pelo qual o registrador é reinicializado totalmente do zero; o *complemento* de um registrador pode ser tomado; isto é, cada 1 é alterado para 0 e cada 0 para 1. O conteúdo de um registrador poder ser transferido a outro. Mais ainda, os conteúdos de um registrador podem ser adicionados, subtraídos, multiplicados ou divididos pelos conteúdos de outro. Um registrador nos quais esses processos são realizados, normalmente, é chamado de *acumulador*. Já foi provado que a seqüência adequada de operações do registrador pode resolver qualquer problema de processamento informacional ou computacional, não importa quão complexo seja, desde que haja um *algoritmo* para a solução. Um algoritmo é uma seqüência detalhada dos passos necessários para atingir a solução. Um ou mais algoritmos constituem então um *programa computacional*.

Hardware e Software

O *hardware* de um computador consiste nos dispositivos físicos que o constituem. Exemplos incluem *drives* de disquetes, impressoras, *clocks* (bases de tempo), unidades de memória, módulos de aquisição de dados e unidades de lógica aritmética. O conjunto de programas e instruções do computador, incluindo disquetes ou fitas para seu armazenamento, constituem o *software*.* *Hardware* e *software* são igualmente importantes para o sucesso da aplicação de computadores, e o custo inicial do *software* pode ser tão alto quanto o custo do computador. Isto é especialmente verdadeiro para pacotes de *software* projetados para propósitos especiais, tais como tratamento de dados, ajuste de cur-

*N. de T. Os dispositivos para armazenamento de informações podem ser ópticos, como o CD-ROM, ou magnéticos, como disquetes e fitas.

vas ou análise estatística. Em poucos anos, ocorreu um aumento significativo na disponibilidade de microcomputadores pessoais rápidos, de alta capacidade e de baixo custo, que provocou uma demanda correspondente por pacotes de *softwares* úteis e fáceis de usar. A produção e venda de dezenas ou talvez centenas de milhões de computadores em todo mundo garante uma grande variedade de *softwares* disponíveis a custo razoável. Estas forças de mercado levaram a diminuição dos custos mesmo de *softwares* com propósitos científicos especiais, como veremos em seção subseqüente.

4D-2 Modos Operacionais de Instrumentos Computadorizados

A Figura 4-10 sugere três modos nos quais os computadores podem ser usados em conjunto com instrumentos analíticos. No método *off-line* na Figura 4-10a, os dados são coletados pelo operador e subseqüentemente transferidos para o computador para o processamento dos dados. O método *on-line* da Figura 4-10b difere do anterior pela comunicação direta entre o instrumento e o computador através de uma interface eletrônica na qual o sinal do instrumento é formatado, digitalizado e armazenado. Aqui, o computador é uma entidade distinta com condições para armazenamento de uma grande massa de dados e instruções para processamento destes dados; a operação *off-line* também é possível com este arranjo.

A maioria dos instrumentos modernos está configurada como mostrado na Figura 4-10c. Neste arranjo *in-line*, um microcomputador ou microprocessador está embutido no instrumento. O operador se comunica com o instrumento e dirige suas operações via computador. O operador, entretanto, não programa o computador necessariamente, embora freqüentemente a opção para fazê-lo esteja disponível. O conjunto básico de *software* é usualmente disponibilizado nos instrumentos comerciais junto com uma linguagem de programação, de forma que os usuários possam programar modos opcionais de aquisição e manejamento ou tratamento dos dados.

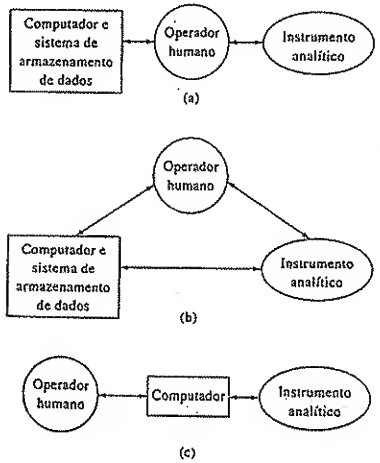


Figura 4-10 Três métodos para uso de computadores em instrumentos analíticos: (a) *off-line*, (b) *on-line*, (c) *in-line*.

Nas operações *in-line* e *on-line*, os dados são transferidos para o computador *em tempo real*, isto é, à medida que os dados são gerados pelo instrumento. Freqüentemente, a velocidade na qual os dados são produzidos por um instrumento é suficientemente baixa de forma que somente uma pequena fração do tempo do computador é ocupada com a aquisição de dados; sob estas circunstâncias, os períodos entre as coletas de dados podem ser usados para processar a informação de várias formas. Por exemplo, o processamento de dados pode envolver o cálculo de uma concentração, o refinamento das curvas (em inglês, *curve smoothing*), combinar os dados com aqueles previamente coletados e armazenar dados para cálculo de média subseqüente e elaborar um gráfico ou imprimir os resultados. O *processamento em tempo real* envolve o tratamento de dados realizado simultaneamente com a sua aquisição. O processamento em tempo real tem duas vantagens principais. Primeiro, pode reduzir significativamente a quantidade de espaço necessário para o armazenamento de dados, tornando possível o uso de computadores menos sofisticados e mais baratos. Segundo, se há tempo suficiente entre as aquisições de dados, o sinal processado pode ser usado para ajustar os parâmetros do instrumento de forma a melhorar a qualidade dos sinais de saída subseqüentes. Conforme a velocidade e a capacidade de armazenamento dos microcomputadores crescem, também cresce a capacidade de processamento em tempo real.

Um exemplo de sistema de processamento em tempo real é um instrumento controlado por um microprocessador para a realização automática de titulações potenciométricas. Comumente, tais instrumentos têm a capacidade necessária para armazenar uma forma digitalizada da curva do potencial *versus* o volume de reagente, e todas as outras informações que poderiam ser necessárias para o processo de gerar um relatório sobre a titulação. É também comum o caso em que tais instrumentos calculam a primeira derivada do potencial em relação ao volume em tempo real e usam esta informação para controlar a velocidade na qual o titulante é adicionado por uma seringa controlada por um motor. Na primeira parte da titulação, quando a velocidade de variação de potencial é baixa, a derivada é pequena, de forma que o titulante é adicionado rapidamente. À medida que se aproxima o ponto de equivalência, a derivada torna-se maior, e o computador diminui a velocidade na qual o titulante é adicionado. Após o ponto de equivalência, ocorre o processo inverso.

4E COMPONENTES DE UM COMPUTADOR

A Figura 4-11 mostra um diagrama de blocos no qual são apresentados os componentes principais de *hardware* de um computador e seus dispositivos periféricos.

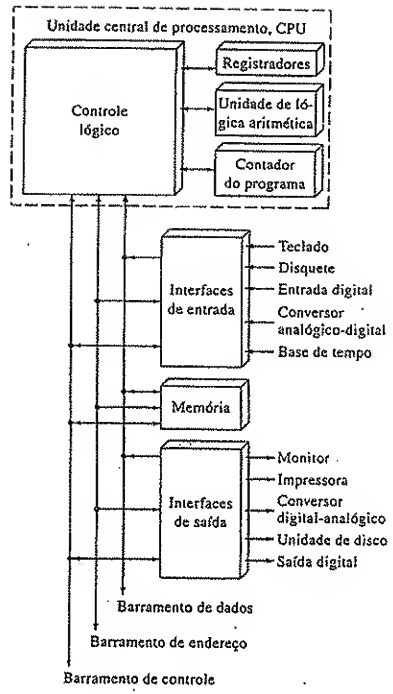


Figura 4-11 Componentes básicos do computador digital, incluindo os dispositivos periféricos.

4E-1 Unidade Central de Processamento (CPU)

O coração de um computador é a unidade central de processamento, que, no caso de um microcomputador, é um *chip* microprocessador. Um microprocessador é constituído de uma unidade de controle e de uma unidade de lógica aritmética. A unidade de controle determina a seqüência de operações por meio de instruções contidas em um programa armazenado na memória do computador. A unidade de controle recebe a informação do dispositivo de entrada, busca instruções e dados na memória, transmite instruções para a unidade de lógica aritmética, para a saída e também para a memória.

A unidade de lógica aritmética (em inglês, *arithmetic logic unit* – ALU) de uma CPU é constituída de uma série de registradores ou acumuladores nos quais os resultados intermediários da aritmética binária e de operações lógicas são acumulados. Um processador moderno, na época em que este capítulo foi escrito, continha de três a cinco milhões de transistores e era capaz de executar de 100 a 300 milhões de instruções por segundo.*

4E-2 Barramento ou Bus

As várias partes de um computador e sua memória e dispositivos periféricos são interligadas por *barramentos* (*buses*, em inglês), cada um dos quais constituído de um número de linhas de transmissão. Para uma comunicação rápida entre as várias partes de um computador, todos os sinais digitais que constituem uma palavra são usualmente transmitidos simultaneamente por linhas paralelas do barramento. O número de linhas nos barramentos internos da CPU é, então, igual ao tamanho da palavra processada pelo computador. Por exemplo, o barramento interno de uma CPU de 16 *bits* requer 16 linhas de transmissão paralelas, sendo que cada uma transmite um dos 16 *bits*.

Os dados são levados para dentro e para fora da CPU através de um barramento de dados conforme está representado na Figura 4-11. Tanto a origem como o destino dos sinais na linha de barramento de dados estão especificados por um barramento de endereço (*address bus*, em inglês). Um barramento de endereço com 32 linhas pode endereçar diretamente 2^{32} ou 4.294.967.296 registradores ou outras posições dentro de um computador ou, ainda, 4 *gigabytes* de memória. O barramento de controle transporta informações de controle e *status* para e da CPU. Essas transferências são seqüenciadas e sincronizadas através de sinais transportados no barramento.

Os dados também devem ser transmitidos entre componentes do instrumento ou dispositivos periféricos e a CPU; para esse tipo de transferência de dados é empregado um barramento externo ou linha de comunicação. A Tabela 4-3 mostra resumidamente algumas das especificações de três padrões populares de comunicação externa.

4E-3 Memória

Em um microcomputador, a memória é uma área de armazenamento que é diretamente acessada pela CPU. Como a memória contém tanto os dados como a informação do programa, a memória deve ser acessada pela CPU pelo menos uma vez a cada passo do programa. O tempo requerido para recuperar uma parte da informação que está na memória

TABELA 4-3 Comparação entre as Especificações de Três Padrões de Comunicação Comuns

	RS-232	IEEE-488	Ethernet
Configuração	Serial	Paralela	Serial
Distância (m)	30	20	2.500
Baud Máximo*	19,2 K	10 M	10 M
Cabeamento	Par de fios trançados	Feixe de fios blindado	Coaxial

*Baud é uma medida da velocidade com que a informação pode ser transmitida. As unidades para essa velocidade são *bits* por segundo (bps).

* N. de T. Quando este texto foi traduzido, essa capacidade já havia atingido 1,5 bilhão de operações por segundo.

é chamado de *tempo de acesso*; os tempos de acesso usualmente são da ordem de dezenas de nanosegundos.

Chips de Memória

A unidade básica de um *chip* de memória é uma célula, que pode apresentar um de dois estados e que, então, é capaz de armazenar um *bit* de informação. Tipicamente, alguns bilhões dessas células podem estar contidos em um único *chip* de memória de silício. A Figura 4-12 ilustra as funções associadas a uma única célula de memória. Com um comando READ da CPU, o estado lógico (1 ou 0) aparece na saída como um de dois estados possíveis. Um comando WRITE permite o estado 1 ou 0 do terminal de entrada substituir o dado já presente na célula e armazenar um novo dado em seu lugar.

Células individuais são produzidas em conjuntos nos *chips* de memória, que, por sua vez, são montados sobre placas de circuito impresso que estão diretamente conectadas ao gabinete do computador. Tipicamente, os computadores pessoais tem de 8 a 32 *megabytes* (Mbyte) de memória, porém muitas configurações diferentes estão disponíveis. Como o processo real de endereçamento e armazenamento de informação na memória é estabelecido durante a fabricação ou controlado pela CPU, a maioria dos químicos tem pouca necessidade de compreender detalhadamente o projeto de memórias. Entretanto, um pouco de experiência com a terminologia usada na descrição das memórias freqüentemente é útil na seleção de quantidades adequadas de memória para a realização de uma tarefa computacional em particular.

Tipos de Memória

Há dois tipos de memória na maioria dos microcomputadores: a memória de acesso aleatório (em inglês, *random access memory* – RAM) e a memória somente de leitura (em inglês, *read only memory* – ROM). A expressão *acesso aleatório* é, de alguma forma equivocada, pois a memória ROM também pode ser acessada aleatoriamente. Acesso aleatório significa que todas as posições na memória podem ser acessadas igualmente e podem ser atingidas com a mesma velocidade. Então *memória read/write* (de leitura/escrita) é um termo que descreve melhor a memória RAM. Os tipos mais antigos de semicondutores RAM eram *voláteis*; isto é, a informação não era retida a menos que a memória fosse reatualizada regularmente. Muitas placas de memória RAM têm agora baterias de segurança que podem evitar a perda de qualquer informação se há falta de energia por até oito horas ou mais. Esse tipo de memória é similar àquele encontrado em calculadoras de bolso que retém dados e instruções mesmo quando desligadas.

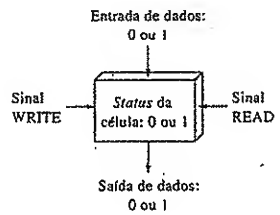


Figura 4-12 Uma célula de memória de um computador para armazenamento de 1 *bit*.

Memórias somente de leitura contêm as instruções permanentes e dados que foram inseridos no instante de sua fabricação. Essas memórias são verdadeiramente estáticas, no sentido em que retêm seus estados originais durante a vida do computador ou da calculadora. O conteúdo da memória ROM não pode ser alterado por reprogramação. Uma variante da memória ROM é a *memória reprogramável somente de leitura* (em inglês, *erasable program read only memory* – EPROM ou PROM reprogramável), na qual os programas podem ser apagados por exposição à radiação ultravioleta. Após este tratamento, a memória pode ser reprogramada por meio de um equipamento especial. Também há memórias ROM que podem ser reprogramadas por sinais lógicos de modo relativamente direto. Essas memórias ROM são chamadas de memórias eletricamente alteráveis (em inglês, *electrically alterable ROM* – EAROM). Programas que realizam a inicialização de um sistema de computador, quando este é ligado, normalmente estão armazenados em algum tipo de memória ROM. A informação do sistema precisa estar armazenada mesmo com a fonte desligada, mas deve ocasionalmente ser reprogramada quando novos dispositivos são instalados no computador. Tais dados são usualmente armazenados em memória RAM alimentada por bateria.

Em microcomputadores e calculadoras de bolso, dispositivos de memória ROM são usados para armazenar os programas necessários para a realização de várias operações matemáticas, tais como a obtenção de logaritmos, exponenciais e funções trigonométricas; também para cálculos de várias quantidades estatísticas, tais como médias, desvios-padrão, parâmetros de mínimos quadrados e para formatar dados decimais em notação científica ou em notação de engenharia.

Dispositivos de Armazenamento

Além das memórias de semicondutores, os computadores são usualmente equipados com dispositivos de armazenamento. Fitas magnéticas foram, por muitos anos, o meio principal para armazenamento, mas têm sido substituídas por disquetes e discos rígidos. As fitas são usadas agora para fazer cópia de segurança (*backup*, em inglês) do disco rígido. As capacidades de armazenamento dos discos estão aumentando constantemente. Dependendo do tipo de *drive* de disquete usado, as capacidades comuns estão no intervalo de 1,4 *Mbyte* a 100 *Mbyte*. Discos rígidos removíveis de capacidade de várias centenas de *Mbyte* bem como um tipo de disco flexível (*floppy disk*, em inglês) de 100 *Mbyte*, chamados de ZIP® *drive*, estão disponíveis a um custo razoável. As capacidades dos menores discos rígidos estão no intervalo de 300 a 500 *Mbyte*, mas discos rígidos capazes de armazenar vários *gigabytes* são agora comuns. O tempo requerido para atingir uma posição selecionada aleatoriamente em um disco é o *tempo de acesso*, e para a maioria dos discos rígidos o tempo de acesso é da ordem de 10 a 30 ms. O CD ROM, devido a sua grande capacidade de armazenamento de cerca de 750 *Mbyte* é um dispositivo de armazenamento particularmente atrativo para grandes bancos de dados (*databases*, em inglês), enciclopédias e outros dados de referência. Atualmente, os dispositivos que permitem que se escreva em CD ROMs são relativamente caros, mas à medida que a tecnologia se desenvolve, é esperado que os *drives* de CD ROMs ou outros dispositivos similares de alta capacidade de armazenamento, tanto para leitura como para escrita, se tornem cada vez mais acessíveis.

4E-4 Sistemas de Entrada/Saída

Os dispositivos de entrada/saída fornecem o meio pelo qual os usuários, ou os instrumentos acoplados, se comunicam com o computador. Dispositivos de entrada comuns incluem teclados, disquetes ou fitas magnéticas, CD ROMs e sinais de transdutores provenientes de instrumentos analíticos. Os dispositivos de saída incluem registradores, impressoras, sistemas de produção de (plotters) gráficos, tubos de raios catódicos e disquetes ou fitas magnéticas. É importante compreender que muitos desses dispositivos provêm ou usam um sinal *analógico*, enquanto que, como comentado anteriormente, o computador responde somente a sinais digitais. Então, uma parte importante do sistema de entrada/saída é um *conversor analógico-digital* para prover dados na forma que o computador pode usar, e um *conversor digital-analógico* para converter a saída do computador em um sinal analógico utilizável.

Uma parte importante do *hardware* no sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de informação analítica é o módulo de aquisição de dados. Esses dispositivos podem ser conectados diretamente no barramento de um microcomputador e fornecem um meio para a aquisição de dados através de um conversor analógico-digital, para realimentar os dados de um experimento através do conversor digital analógico (DAC), para suprir uma temporização crítica no processo e para transferir dados digitais diretamente para o computador. A Figura 4-13a mostra um diagrama de blocos de um módulo típico de aquisição de dados. Este inclui um conversor analógico-digital, um conversor digital-analógico, um amplificador de ganho programável, linhas de entrada e saída digital, memória para a retenção temporária de dados coletados e uma base de tempo de precisão para a sincronização da aquisição de dados em tempo real. O processo todo de aquisição de dados é levado a cabo por um poderoso microprocessador, que recebe instruções selecionadas pelo usuário de um computador principal ao qual está conectado. Uma foto de um módulo de aquisição de dados é apresentada na Figura 4-13b.

O computador principal efetua a análise de dados e o armazenamento de dados por longos períodos usando uma variedade de pacotes de *software*, tais como National Instruments' LabView® ou LabWindows®. O operador controla o processo todo através de interações com o computador principal. Usando microcomputadores e módulos de aquisição de dados como estes, qualquer instrumento ou experimento pode ser interfaceado com um computador permitindo uma análise e produção eficiente de dados instrumentais.

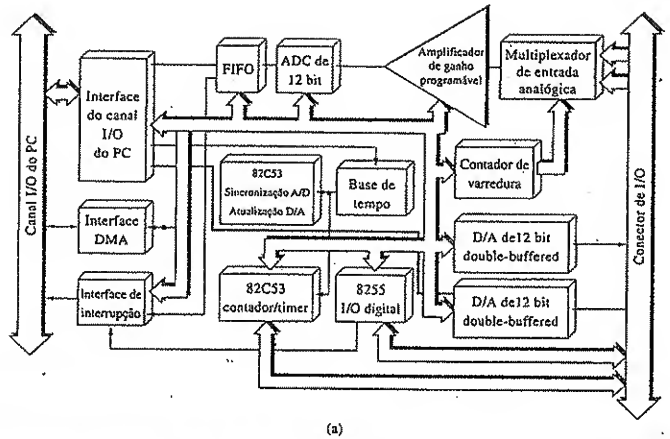
4F SOFTWARE COMPUTACIONAL[2]

4F-1 Programação

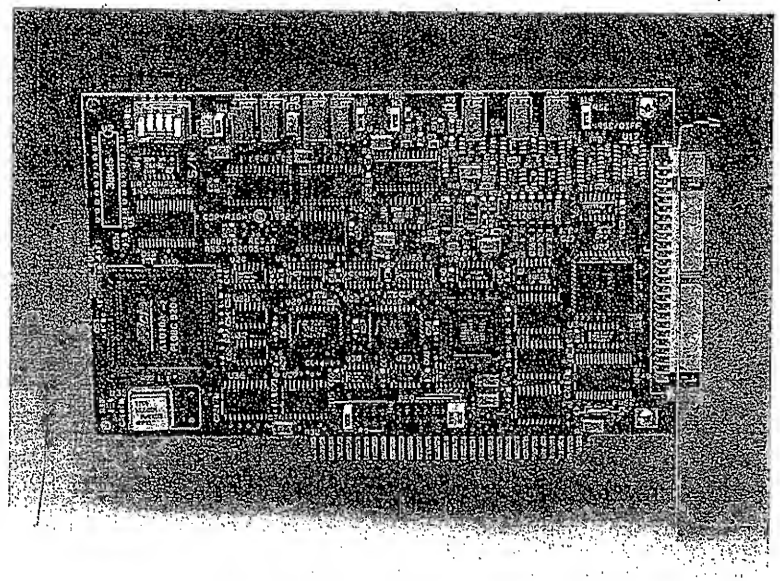
Comunicação com um computador implica em colocar um enorme conjunto de chaves eletrônicas nos estados apropriados, ligado ou desligado (*on* ou *off*), ou seja, 1 e 0. Um programa consiste de um conjunto de instruções que indica como essas chaves deverão estar em cada um dos seus passos. Essas instruções devem ser escritas em uma forma na qual o computador possa responder – isto é, um *código de máquina binário*. A codificação de máquina é tediosa, consome tempo e é propensa a erros. Por essa razão, *linguagens assembly* têm sido desenvolvidas, nas quais os passos de decisão das posições para as chaves são realizados em grupos, os quais são referidos através de mnemônicos. Por exemplo, para a subtração, o minemônico seria SUB e poderia corresponder a 101 em linguagem de máquina. Evidentemente, é mais fácil para o programador lembrar de SUB do que de 101.

A programação *assembly*, apesar de ser mais simples que a programação de máquina, ainda é tediosa. Como conseqüência, muitas linguagens de alto nível, como FORTRAN, BASIC, APL, PASCAL, FORTH e C, têm sido desenvolvidas. Essas linguagens estão tornando a comunicação com o computador relativamente mais direta. Instruções em linguagem de alto nível são traduzidas por um programa de computador, chamado *compilador*, para linguagem *assembly* e finalmente para linguagem de máquina, que pode ser lida e interpretada pelo computador. Antes de 1985, o uso de linguagens de alto nível envolvia uma escolha entre memória disponível do sistema e o tempo requerido para programar o computador em linguagem *assembly*, pois essa programação é consideravelmente mais eficiente com relação à necessidade de memória do que é a programação em linguagens de alto nível. Entretanto, por mais de duas décadas, a capacidade da memória dos computadores tem dobrado a cada dois anos, e o custo por *bit* armazenado tem diminuído. Então, a escolha de uma linguagem de programação é, antes de tudo, uma questão de gosto, de habilidade e de adequação de uma dada linguagem para uma dada tarefa. Para o controle completo de um computador e seu *hardware*, a linguagem *assembly* é essencial. Para a entrada e saída rotineira de dados e para programar funções de alto nível do *hardware*, a linguagem C é a escolha. Para trabalhos científicos, foi escolhida a linguagem FORTRAN, que foi

[2] R. E. Dessy, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 650A, 756A.



(a)



(b)

Figura 4-13 Módulo de aquisição de dados de um computador: (a) diagrama de blocos do módulo, (b) foto da placa de circuito impresso que contém o módulo. *(reproduzida com permissão de National Instruments Corporation)*

* N. de T. I/O significa entrada/saída – input/output; PC significa computador pessoal; DMA se refere ao tipo sistema eletrônico responsável pela transferência direta de dados para memória ; *buffer* representa a área de memória que é usada para armazenamento temporário de dados durante as operações de entrada/saída.

projetada e escrita quase 40 anos atrás e ainda é a linguagem mais usada em aplicações científicas. Vastas e bem-caracterizadas bibliotecas de sub-rotinas FORTRAN são corriqueiras.[3] A Figura 4-14 ilustra a aplicação de linguagens FORTRAN, C e *assembly* para obter uma soma.

4F-2 Aplicativos de Alto Nível

Um produto secundário da era dos computadores pessoais é a grande variedade de programas úteis acessíveis a estudantes, professores e cientistas. Linguagens de computador, como BASIC, FORTRAN e C, processadores de texto, verificadores de gramática, planilhas, organizadores de tela, sistemas de gerenciamento de banco de dados, programas para navegar na Internet (*word processors, grammar checkers, spreadsheets, desktop organizers, data-base management systems* e Internet *browsers*, em inglês, respectivamente) e outras ferramentas de produtividade têm aparecido em grande número. O advento do uso de interfaces gráficas (em inglês, *graphical user interface* – GUI), que se tornaram populares através da Apple Computer em sua linha de microcomputadores Macintosh, foram perpetuadas no Microsoft Windows®, tornando corriqueiro esse tipo de *software* altamente funcional e de fácil uso. Um *software* aplicativo de alto nível que é particularmente útil para os químicos é a planilha de cálculo. Microsoft Excel®, Lotus 1-2-3® e Quattro Pro® são somente três exemplos mais proeminentes.

Planilhas

As planilhas (*spreadsheets*, em inglês) foram originalmente projetadas como uma ferramenta para negócios, mas tornaram-se tão populares e fáceis de usar, que pessoas das mais diversas áreas começaram a empregá-las para efetuar cálculos numéricos, incluindo a área científica ciência. Quando os produtores de *software* detectaram a natureza diversificada de sua clientela, começaram a adicionar funções altamente sofisticadas e especializadas em suas planilhas. Por exemplo, o Microsoft Excel® contém agora muitas funções que podem ser usadas para economizar passos no desenvolvimento de uma análise de engenharia ou estatística complexas. Essas relações incluem funções estatísticas básicas, tais como média, desvio-padrão, mediana e histograma, além de funções estatísticas avançadas, tais como inclinação, curtose e várias funções de distribuição. Também inclui outras funções avançadas, como mínimos quadrados linear e não-linear, análise de χ^2 e análise de variança. A Figura 4-15 mostra uma planilha do Microsoft Excel® para analisar e para graficar dados espectrais arquivados. As colunas A e B da planilha contêm dados obtidos de um espectro infravermelho de 2,2-bipiridina. Os dados foram coletados em um espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), armazenados em um disco flexível e importados como um arquivo de texto para Excel® executado em um segundo computador.

Resolução de Equações

Uma ferramenta de especial interesse para os químicos é a de resolução de equações, um programa que rapidamente resolve equações matemáticas complexas, tais como aquelas encontradas no estudo de equilíbrios múltiplos. Vários aplicativos para resolver equações estão disponíveis, incluindo TK Solver Plus®, Mathematica®, Maple® e Mathcad®. Todos esses programas são de alta qualidade, e então a escolha depende da tarefa a ser executada e dos recursos disponíveis. Pelo seu baixo custo, potencial, facilidade de uso e natureza intuitiva para a representação de expressões matemáticas complexas, o Mathcad® tornou-se popular nas ciências físicas e em engenharia para a resolução de uma grande variedade de problemas computacionais, desde a análise estatística simples até problemas de autovalores e autovetores em química quântica.

A Figura 4-16 ilustra a aplicação do Mathcad® para análise estatística de um conjunto grande de dados que foram obtidos por um instrumento analítico ou digitados pelo usuário. A média e o desvio-padrão dos dados são calculados automaticamente e apresentados em um gráfico de dispersão para revelar erros sistemáticos nos dados. A média e o desvio-padrão são mostrados como linhas horizontais no gráfico. O pacote de programa Mathcad® para uma variedade de problemas científicos e de engenharia e para propósitos de ensino pode ser adquirido ou conseguido via Inter-

[3] W. H. Press, S. A. Teukolsky, William T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, 2a. ed. New York: Cambridge, 1992. Estas rotinas estão disponíveis nas versões para FORTRAN 77, FORTRAN 90, C e Pascal.

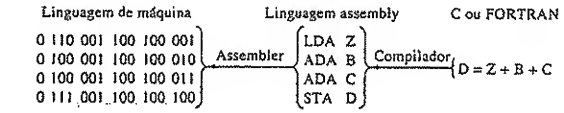
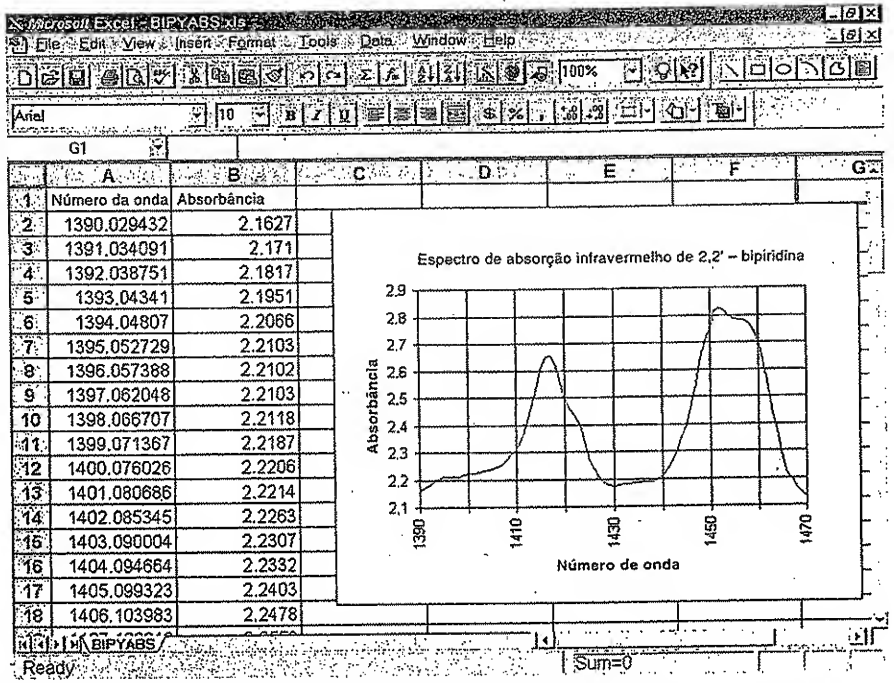


Figura 4-14 Relações entre linguagem de máquina, linguagem *assembly* e linguagens de alto nível FORTRAN e C (LDA Z = Carregue o valor de Z no Registrador A; ADA B = some o valor de B ao conteúdo do Registrador A; ADA C = some o valor de C ao conteúdo do Registrador A; STA D = armazene o conteúdo do Registrador A em D).



	A	B
1	Número da onda	Absorbância
2	1390.029432	2.1627
3	1391.034091	2.171
4	1392.038751	2.1817
5	1393.04341	2.1951
6	1394.04807	2.2066
7	1395.052729	2.2103
8	1396.057388	2.2102
9	1397.062048	2.2103
10	1398.066707	2.2118
11	1399.071367	2.2187
12	1400.076026	2.2206
13	1401.080686	2.2214
14	1402.085345	2.2263
15	1403.090004	2.2307
16	1404.094664	2.2332
17	1405.099323	2.2403
18	1406.103983	2.2478

Figura 4-15 Apresentação na tela do computador de uma planilha de Excel® que contém dados do espectro de absorção de 2,2-bipiridina.

net. Para mais exemplos de documentos Mathcad® e de exemplos relevantes para a química analítica, veja a referência abaixo.[4]

Pacotes Científicos

Um certo número de pacotes de *software* tem sido desenvolvido especificamente para uso em química e em ciências correlacionadas. Os programas estão disponíveis para tarefas tão diversas quanto desenhar estruturas moleculares, como ChemWindows® e ChemDraw®, para realizar cálculos termodinâmicos, tais como HSC Chemistry para Windows®, para gráficos com dados científicos, como Jandel Scientific's SigmaPlot® e Mathsoft's Axum®, para ajuste de curvas, como Jandel Scientific's TableCurve® e PeakFit®, e análise e produção de gráficos de dados espectroscópicos como Galactic Industries' GRAMS/32®.

Para ilustrar a utilidade de toda sua variedade de *softwares* para análise de dados, vamos considerar o GRAMS/32®. O nome é o acrônimo, em inglês, para sistema de gerenciamento para conjuntos relacionados a gráficos (*graphic relational array management system* em inglês), e também se refere a espectrogramas e cromatogramas. O número 32 indica que está otimizado para a operação em um microcomputador de 32 *bits*, tal como o Intel Pentium®. O GRAMS/32® é capaz de ler, analisar e traduzir arquivos de dados gerados por mais de uma centena de instrumentos analíticos químicos diferentes e outros pacotes de *softwares*, incluindo espectrômetros, cromatógrafos e outros instrumentos. Os arquivos de dados podem ser traduzidos de e para estes formatos incluindo ASCII, formato delimitado por vírgulas e vários formatos de outras planilhas bem como formatos padrão em espectroscopia, tal como JCAMP.

Transformadas de Fourier, alisamento das curvas, filtros digitais, deconvolução, ajuste de curvas e várias operações matemáticas, como diferenciação, integração, interpolação e conversões entre absorbância e transmitância, podem ser efetuadas facilmente com o GRAMS/32®. Algumas dessas funções serão discutidas no Capítulo 5. O GRAMS/32 pode ainda produzir muitos tipos diferentes de gráficos, incluindo gráficos de barras, gráficos múltiplos, gráficos tridimensionais e gráficos de contorno para a análise e interpretação de

[4] F. J. Holler, *Mathcad Applications for Analytical Chemistry*, Philadelphia: Saunders College Publishing, 1994.

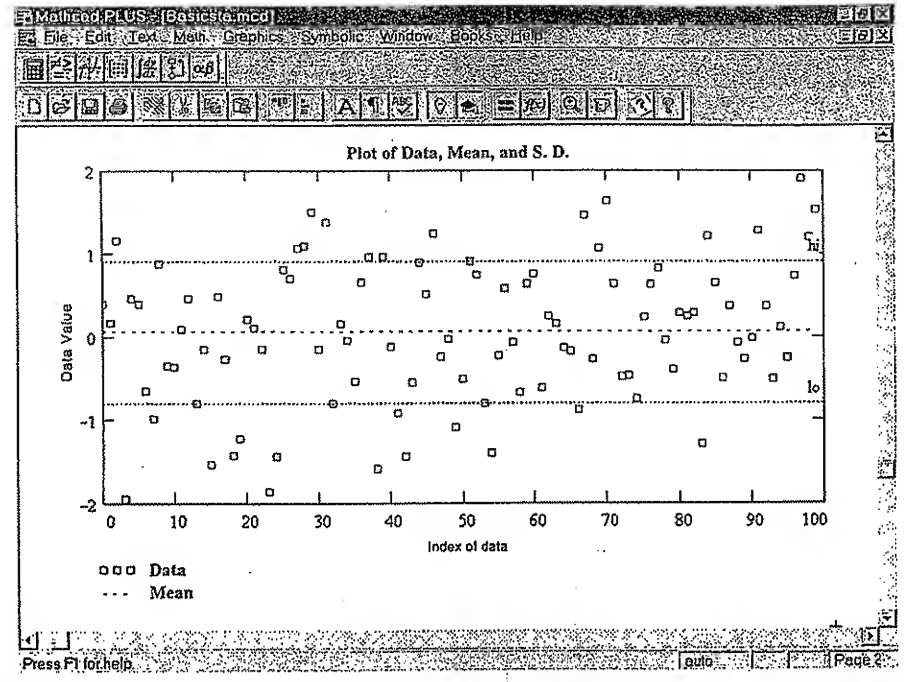


Figura 4-16 Apresentação da tela do computador de um documento Mathcad® para uma análise estatística simples de dados experimentais *(software cortesia de Mathsoft, Inc.)*

dados químicos. A Figura 4-17 representa um gráfico de dados obtidos por um detector de UV-visível formado por um arranjo de diodos e acoplado a um cromatógrafo. Os dados tridimensionais são colocados em gráfico de três modos: na metade inferior da tela, como um gráfico de curvas de nível de todos os dados, como um cromatograma tomado a 704,84 nm na parte superior direita da tela e como um espectro tomado após 10,524 minutos do início do experimento cromatográfico na parte superior esquerda da tela. Os cursores gráficos mostrados sobre a curva de nível são posicionados pelo analista para indicar o ponto no qual os dados espectrais e cromatográficos devem ser tomados. Tais ferramentas do *software* são indispensáveis para encontrar os espectros individuais dos componentes de uma mistura de compostos separados por cromatografia. O GRAMS/32® e outros pacotes similares estão se tornando rapidamente um suporte essencial para uma análise eficiente dentro do repertório das ferramentas dos químicos.

[5] A. P. Wade e S. R. Crouch, *Spectroscopy*, 1988, *3*(10), 24.

4G APLICAÇÕES DOS COMPUTADORES[5]

As interações do computador com instrumentos analíticos são de dois tipos, *passiva* e *ativa*. Nas aplicações passivas, o computador não participa no controle do experimento mas é usado no tratamento dos dados, processamento, armazenamento, busca de arquivos ou apresentação. Em uma interação ativa, a saída do computador controla a seqüência de passos necessários para a operação do instrumento. Por exemplo, em uma determinação espectroscópica, o computador pode escolher a fonte adequada, de modo que esta fonte seja ativada e sua intensidade ajustada a um nível apropriado, fazendo a radiação passar através da amostra e depois pelo branco, controla o monocromador de forma que o comprimento de onda adequado seja escolhido, ajusta a resposta do detector e registra o nível de intensidade. Além disso, o computador pode ser programado para usar os dados à medida que estão sendo coletados para variar as condições experimentais de forma a melhorar a qualidade dos dados subseqüentes. Os instrumentos controlados por computador são chamados de *automatizados*.

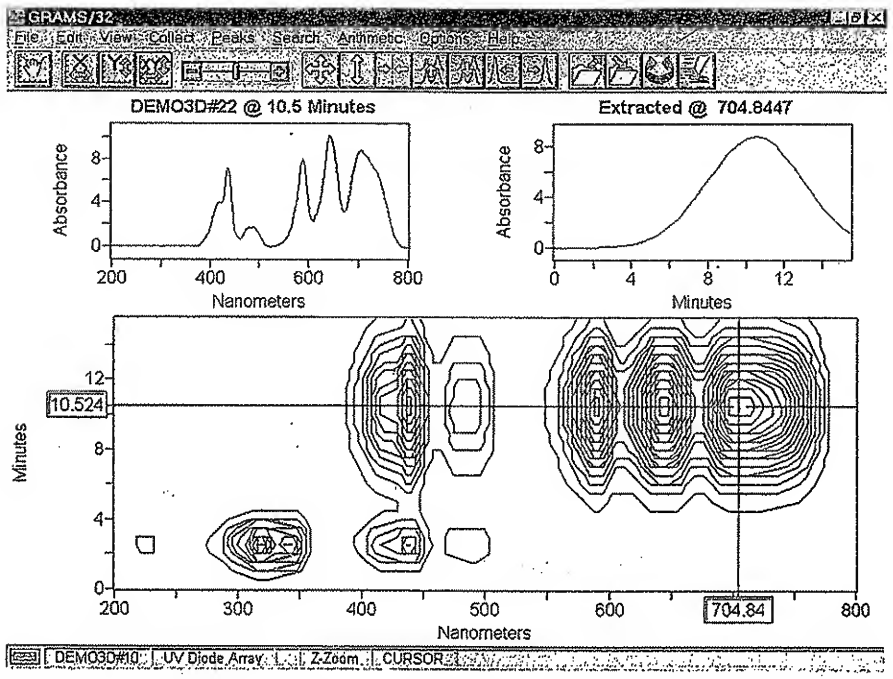


Figura 4-17 Apresentação da tela do computador de um cromatograma espectral bidimensional usando o *software* GRAMS/32® para análise de dados *(software* cortesia de *Galactic Industries, Inc.)*

4G-1 Aplicações Passivas

O processamento de dados por um computador pode envolver operações matemáticas relativamente simples, como cálculo de concentrações, promediação de dados, análise por mínimos quadrados, análise estatística e integração para obter áreas sob os picos. Cálculos mais complexos podem envolver a solução de várias equações simultâneas, ajuste de curvas, promediação e transformadas de Fourier.

O armazenamento de dados é outra importante função passiva dos computadores. Por exemplo, na análise de misturas complexas surge uma ferramenta poderosa quando a cromatografia gasosa (CG) é conectada à espectrometria de massa (MS). A cromatografia gasosa separa misturas com base no tempo requerido para que os componentes apareçam no final de uma coluna empacotada adequada. A espectrometria de massas permite a identificação de cada componente de acordo com a massa dos fragmentos formados no bombardeio com diversos tipos diferentes de partículas, como um elétron. Os equipamentos para CG/MS podem produzir dados de até 100 espectros em poucos minutos, com cada espectro sendo constituído de dezenas a centenas de picos. Geralmente, é impossível a conversão destes dados a uma forma interpretável (um gráfico) em tempo real. Então, os dados são geralmente armazenados em forma digital para processamento posterior e apresentação em forma de gráfico.

A identificação de uma espécie a partir de seu espectro de massas envolve a busca em arquivos de espectros dos compostos puros até que se identifique um espectro análogo; manualmente, esse processo consome tempo mas pode ser efetuado rapidamente com o uso de um computador. Aqui, é feita uma busca de espectros dos compostos puros, armazenados em um disco rígido, até que se encontre os espectros similares ao do analito. Vários milhares de espectros podem ser explorados em um minuto ou menos. Tal busca usualmente resulta em vários compostos possíveis. Freqüentemente, uma comparação posterior dos espectros feita pelo cientista torna a identificação possível.

Uma outra aplicação passiva importante do potencial dos computadores em CG/MS utiliza a alta velocidade de busca e correlação de dados do computador. Assim, por exemplo, o computador pode ser usado para apresentar em uma tela o espectro de massas de qualquer um dos componentes separados após este ter sido eluído de uma coluna cromatográfica de gases.

4G-2 Aplicações Ativas

Em aplicações ativas, somente parte do tempo do computador é dedicada à coleta de dados, enquanto o restante é usado para controle e processamento dos dados. Então, as aplicações ativas se constituem em operações em tempo real. A maioria dos instrumentos modernos contém um ou mais microprocessadores que realizam as funções de controle. Exemplos incluem o ajuste de (1) largura da fenda e o comprimento de onda de um monocromador, (2) a temperatura de uma coluna cromatográfica, (3) o potencial aplicado a um eletrodo, (4) a velocidade de adição de um reagente e (5) o instante em que se inicia a integração de um pico. Voltando ao instrumento CG/MS, o computador freqüentemente é usado para iniciar a coleta de espectros de massa cada vez que um composto é detectado no final da coluna cromatográfica.

O controle produzido pelo computador pode ser relativamente simples, como nos exemplos que acabamos de citar, ou mais complexos. Por exemplo, a determinação da concentração de elementos por emissão atômica envolve a medida de altura de picos de emissão, que são encontrados em comprimentos de onda característicos para cada elemento. Aqui, o computador pode fazer com que o monocromador varra rapidamente um intervalo de comprimentos de onda até que um pico seja detectado. A velocidade de varredura é, então, diminuída para melhor determinar o comprimento de onda exato, no qual um sinal máximo é obtido. As medidas de intensidade são repetidas neste ponto até que um valor médio seja obtido resultando em uma relação sinal-ruído adequada. O computador faz com que o instrumento repita esta operação para cada pico de interesse no espectro. Finalmente, o computador calcula e imprime as concentrações dos elementos presentes.

Por causa da sua grande velocidade, um computador pode controlar variáveis de forma mais eficiente que um operador humano. Além disso, com alguns experimentos, um computador pode ser programado para alterar a forma na qual a medida é realizada, de acordo com a natureza dos dados iniciais. Neste caso, é usado um sistema de realimentação, no qual o sinal de saída é convertido em dados digitais e realimentado através do computador, servindo para controlar e otimizar o modo pelo qual medidas posteriores serão realizadas.

4H REDES DE COMPUTADORES

A conexão de dois ou mais computadores forma uma rede de computadores ou simplesmente uma *rede*. É possível aumentar significativamente a eficiência com que a informação pode ser transmitida e manipulada, se a comunicação entre computadores for controlada por *software*. As redes abrangem um número enorme de interações possíveis entre computadores, mas podem provavelmente ser classificadas em uma ou duas grandes classes. Primeiro, existe a Internet, que é capaz de transmitir rapidamente representações digitais de uma variedade quase inacreditável de informações nas formas de textos, gráficos, áudio e vídeo, através de todo o mundo. A Internet se desenvolveu a partir de 1960, de um projeto governamental americano chamado ARPANET sob o comando dos militares para permitir uma comunicação rápida entre o governo e os militares pesquisadores das áreas de engenharia e das ciências computacionais. Quando o computador pessoal surgiu no início dos anos 1980 e os usuários começaram a perceber a força e conveniência da tecnologia das redes, as universidades e companhias privadas começaram a conectar-se à rede. Quando o governo diminuiu o suporte à rede em 1989, foi elaborado um plano para o desenvolvimento e suporte comercial à Internet. O desenvolvimento continuado do computador pessoal e da tecnologia para a conexão a redes, o potencial para finalidades comerciais da rede, bem como a popularidade do correio eletrônico e a World Wide Web levaram ao uso massivo da Internet observado hoje em dia. Espera-se uma expansão da Internet para a assim chamada Information Superhighway (Supervia da informação) que levará a tecnologia da Internet para cada residência via cabos ou linhas de telefone de alta velocidade (centenas de *megabits* por segundo). Certamente, a maior parte da informação mundial, incluindo dados científicos, jornais e outros tipos de relatórios, estará disponível através da Internet.

Em paralelo com o desenvolvimento da Internet, temos o advento das redes locais – *Local Area Networks*, ou LANs.[6] As LANs são encontradas em quase qualquer organização, incluindo laboratórios científicos em universidades, agências governamentais e companhias privadas. O uso eficiente de LANs em um contexto científico requer que estas tenham sido projetadas especificamente para as necessidades de um laboratório particular. Em geral, as LANs fornecem uma rede comum de comunicação que torna possível a transmissão eficiente de informação entre instrumentos

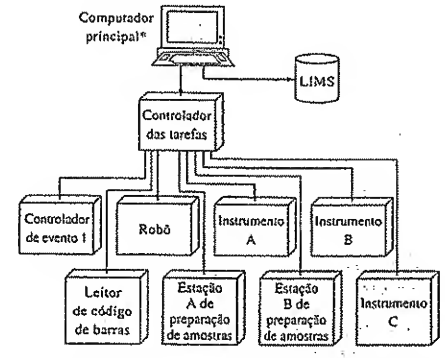


Figura 4-18 Configuração genérica do *hardware* de uma rede local LAN *(reproduzido com permissão de B. Fowler,* Amer. Lab., 1988, *19(9), 62. Copyright 1988 by International Scientific Communications, Inc.)*

[6] R. E. Dessy, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1167A, 1295A.

computadorizados, dispositivos de entrada/saída e uma variedade de computadores diferentes. A Figura 4-18 ilustra uma configuração genérica de LAN. Observe que, embora não apareça na ilustração, todos os blocos deste sistema se comunicam com o controlador de tarefas (um computador responsável pela a transmissão de dados) através de um microprocessador ou um computador pessoal. Um *sistema de gerenciamento de informação do laboratório* (em inglês, *Laboratory Information Management System* – LIMS)[7] está incluído no canto superior direito dessa figura. O tratamento de dados é uma das tarefas principais em qualquer laboratório, e um LIMS bem-projetado permitirá que se acompanhe toda a informação acerca das amostras e projetos que tenham sido completados ou que estejam em andamento. A Figura 4-19 resume muitos dos processos que poderiam ser controlados por um LIMS em um laboratório de testes e fornece uma visão geral de algumas das opções que poderiam ser aplicadas enquanto uma amostra é processada. Finalmente, a Figura 4-20 mostra um diagrama de blocos de um sistema computacional projetado para automação total de um laboratório. Observe que, na parte inferior da figura, os laboratórios completos estão representados por caixas; dentro de cada um desses laboratórios, uma rede local poderia ser usada para coordenar as atividades e permitir a comunicação com o próximo nível hierárquico. Nesse sistema, vemos que dois diferentes tipos de LIMS são usados: os chamados DM (*data management*) são padrões para gerenciamento de dados do LIMS, enquanto que SM (*system-sample management*) está relacionado ao gerenciamento de amostras e do sistema. Essencialmente, a única diferença entre os computadores de coordenação, ou servidores, é o *software* que controla a comunicação e o tratamento de dados. O SNA Gateway representa um meio de conectar este conjunto de computadores do laboratório com o servidor primário na central de uma corporação.

[7] R. E. Dessy, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 70A, 277A; R. Megargle, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 612A.

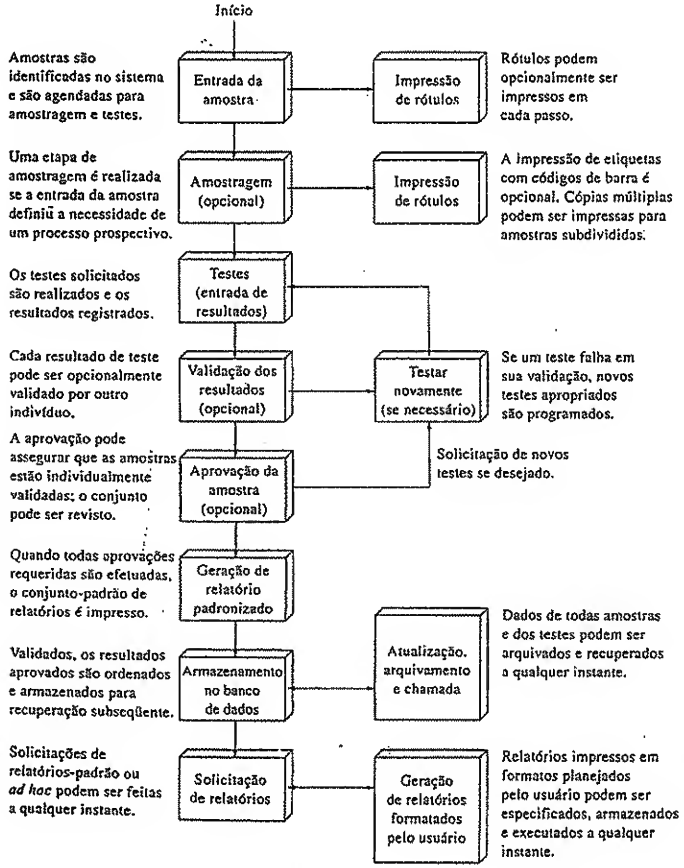


Figura 4-19 Uma visão geral do LIMS para gerenciamento de dados e de amostras (reproduzida com permissão de *F. I. Scott*, Amer. Lab., 1987, 19(*11*), *50. Copyright 1987 by International Scientific Communications, Inc.*)

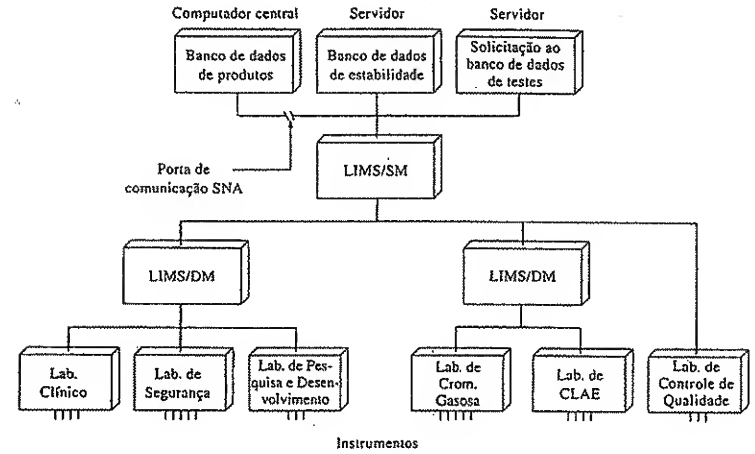


Figura 4-20 Diagrama de blocos de um sistema de laboratório automatizado (reproduzida com permissão *de E. L. Copper e E. J. Turkel*, Amer. Lab., 1988, 20(*3*), *42. Copyright 1988 by International Scientific Communications, Inc.*)

4I QUESTÕES E PROBLEMAS

4-1 Converta cada um dos seguintes números decimais em seus equivalentes binários.
(a) 24 (b) 79 (c) 136 (d) 581

4-2 Converta cada um dos seguintes números binários em seus equivalente decimais.
(a) 101 (b) 10101 (c) 11100010 (d) 1101001001

4-3 Três conversores analógico-digitais operam em uma faixa de 0 a 10 V. Qual é a incerteza máxima na digitalização de um sinal de 10 V se os conversores tiverem
(a) 8 *bits*? (b) 12 *bits*? (c) 16 *bits*?

4-4 Repita o Problema 4-3 para um sinal de 1V digitalizado com os mesmos três conversores.

4-5 O erro percentual máximo de uma tensão processada por um conversor analógico-digital é dado pela seguinte equação:
erro % máx = (incerteza máxima/tensão medida) × 100%
Se for usado um mesmo conversor analógico-digital, quais seriam os erros percentuais nas tensões medidas, se as tensões forem de 10 V e 1 V?

4-6 Conversores analógico-digitais digitalizam em velocidades diferentes. Que velocidade de conversão é necessária para que um pico cromatográfico seja amostrado e digitalizado 20 vezes entre a primeira deflexão a partir da linha de base até que o pico retorne a essa linha? O tempo total linha de base a linha de base é: (a) 20 s. (b) 1 s.

4-7 Um conversor analógico-digital de 12 *bits* em particular, apresenta um tempo de conversão de 8 µs. Qual a freqüência mais alta que pode ser registrada com exatidão com esse dispositivo, assumindo que o critério de *Nyquist* foi satisfeito (veja Seção 5C-2)?

4-8 O *chip* do processador Pentium de 200 MHz produzido pela Intel tem um conjunto de instruções de 64 *bits*, um barramento de endereço de 36 *bits* e é capaz de realizar mais de 200 milhões de instruções de máquina por segundo. (a) Quantas posições de memória podem ser diretamente acessadas por tal dispositivo? (b) Quantas instruções são possíveis de serem executados por um Pentium?

Capítulo

5

Sinais e Ruído

Toda medida analítica é constituída de dois componentes. Um deles, o sinal, carrega a informação sobre o analito que é de interesse do químico. O segundo, chamado ruído[1], é composto de informação espúria que é indesejada, pois degrada a exatidão e precisão de uma análise e também estabelece o limite inferior da quantidade do analito que pode ser detectada.[2] Neste capítulo, descrevemos algumas das fontes comuns de ruídos e como seus efeitos podem ser minimizados.

5A A RELAÇÃO SINAL-RUÍDO

O efeito do ruído sobre um sinal é mostrado na Figura 5-1a, que é um registro em papel de uma pequena corrente contínua de 10^{-15} A aproximadamente. A Figura 5-1b representa um gráfico teórico da mesma corrente na ausência de ruído. A diferença entre os dois gráficos corresponde ao ruído associado com este experimento. Infelizmente, dados livres de ruídos, como mostrado na Figura 5-1b, nunca podem ser obtidos no laboratório porque alguns tipos de ruídos se originam dos efeitos quânticos e termodinâmicos que são impossíveis de serem evitados em uma medida.

Na maioria das medidas, a intensidade média do ruído N é constante e independente da magnitude do sinal S. Então, o efeito do ruído sobre o erro relativo de uma medida torna-se cada vez maior conforme a quantidade medida decresce em magnitude. Por esta razão, a *relação sinal-ruído (S/N)* é uma figura de mérito muito mais útil que o ruído sozinho para descrever a qualidade de um método analítico ou o desempenho de um instrumento.

Para um sinal de corrente contínua cc, tal como aquele mostrado na Figura 5-1a, a magnitude do ruído é convenientemente definida pelo desvio-padrão s de numerosas medidas da intensidade do sinal, e o sinal é dado pela média $\bar{x}$ das medidas. Então, a relação sinal-ruído S/N é dada por

$$\frac{S}{N} = \frac{\text{média}}{\text{desvio-padrão}} = \frac{\bar{x}}{s} \qquad (5\text{-}1)$$

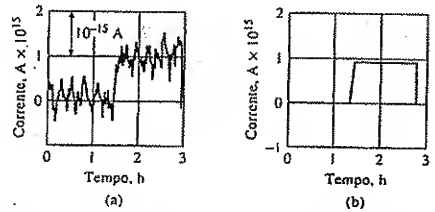


Figura 5-1 Efeito do ruído sobre uma medida de corrente: (a) registro experimental de uma corrente contínua de $0{,}9 \times 10^{-15}$ A, (b) média das flutuações. *(adaptada de T. Coor, J. Chem. Educ., 1968, 45, A594; com permissão)*

[1] O termo ruído vem dos aparelhos de rádio nos quais a presença de sinais não-desejados se manifesta como estática de áudio, ou seja, um ruído. O termo é aplicado agora em toda a ciência e engenharia para descrever flutuações aleatórias observadas quando são feitas medidas repetidas sobre sinais que são monitorados continuamente. Essas flutuações sendo aleatórias podem, então, ser descritas e tratadas por métodos estatísticos. (veja Seção a1B, Apêndice 1).

[2] Para uma discussão mais detalhada sobre ruído, veja T. Coor, *J. Chem. Educ.*, 1968, *45*, A533, A583; G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 1972, *44*(6), 81A; A. Bezegh and J. Janata, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 494A; M. E. Green, *J. Chem. Educ.*, 1984, *61*, 600; H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

Observe que a relação sinal-ruído $\bar{x}/s$ é o inverso do desvio-padrão relativo, RSD (veja Seção a1B-1, Apêndice 1) do grupo de medidas. Isto é,

$$\frac{S}{N} = \frac{1}{\text{RSD}} \qquad (5\text{-}2)$$

Para um sinal registrado, como o mostrado na Figura 5-1a, o desvio-padrão pode ser estimado facilmente com um nível de confiança de 99%, dividindo-se a diferença entre o sinal máximo e mínimo por cinco. Aqui, assumimos que os afastamentos da média são aleatórios e podem então ser tratados por métodos estatísticos. Na Figura a1-5 do Apêndice 1, pode ser observado que 99% dos dados sob a curva normal de distribuição de erros estão entre $\pm 2{,}5\sigma$ da média. Então, podemos dizer que a diferença entre o máximo e o mínimo, com 99% de certeza, é de 5σ. Um quinto da diferença é, então, uma boa estimativa para o desvio-padrão.

Como regra geral, é impossível detectar um sinal quando a relação sinal-ruído torna-se menor que cerca de 2 ou 3. A Figura 5-2 ilustra essa regra. O gráfico superior é um espectro de ressonância magnética nuclear para a progesterona com uma relação sinal-ruído de cerca de 4,3. No gráfico inferior, a relação vale 43. Quanto menor a relação sinal-ruído, menor o número de picos que podem ser reconhecidos com certeza.

5B FONTES DE RUÍDO EM ANÁLISE INSTRUMENTAL

As análise químicas são afetadas por dois tipos de ruídos: os ruídos químicos e os ruídos instrumentais.

5B-1 Ruído Químico

O ruído químico se origina de inúmeras variáveis incontroláveis que afetam a química do sistema que está sendo analisado. Exemplos incluem variações não-detectadas na temperatura ou pressão que afetam a posição do equilíbrio químico, flutuações na umidade relativa que provoca mudanças no conteúdo de água das amostras, vibrações que levam à estratificação de sólidos em pó, variações na intensidade da luz que afetam materiais fotossensíveis e vapores do laboratório que interagem com as amostras ou reagentes. Os detalhes sobre os efeitos do ruído químico aparecem nos capítulos que tratam de métodos instrumentais específicos. Neste capítulo, centralizamos nossa atenção exclusivamente no ruído instrumental.

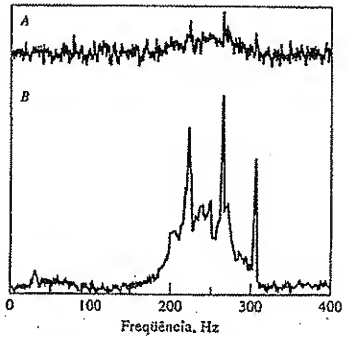


Figura 5-2 Efeito da relação sinal-ruído sobre o espectro de NMR da progesterona: *A*, $S/N = 4{,}3$; *B*, $S/N = 43$ *(adaptado de R. R. Ernst e W. A. Anderson, Rev. Sci. Inst., 1966, 37, 101; com permissão)*

5B-2 Ruído Instrumental

O ruído está associado a cada componente de um instrumento – isto é, à fonte, ao transdutor de entrada, a todos os elementos que processam sinais e ao transdutor de saída. Além disso, o ruído de cada um destes elementos pode ser de vários tipos e podem se originar de várias fontes. Então, o ruído que é finalmente observado é tão complexo que, em geral, não pode ser totalmente caracterizado. Certas espécies de ruído instrumental são reconhecíveis: (1) ruído térmico ou Johnson; (2) ruído *shot*; (3) ruído *flicker*, ou $1/f$; e (4) ruído ambiental. Uma consideração sobre as propriedades dos quatro tipos de ruídos é útil.

Ruído Térmico ou Ruído Johnson

O ruído térmico é causado pela agitação térmica de elétrons ou outros transportadores de cargas em resistores, capacitores, transdutores de radiação, células eletroquímicas e outros elementos resistivos em um instrumento. Essa agitação de partículas carregadas é aleatória e periodicamente cria não-homogeneidades de carga, que, por sua vez, cria flutuações de tensão que aparecem na saída como ruído. É importante observar que o ruído térmico está presente mesmo na ausência de corrente em um elemento resistivo e desaparece somente no zero absoluto.

A magnitude do ruído térmico em um elemento resistivo do circuito é prontamente obtida de considerações termodinâmicas[3] e é dada por

$$\bar{v}_{\text{rms}} = \sqrt{4kTR\Delta f} \qquad (5\text{-}3)$$

onde $\bar{v}_{\text{rms}}$ é o valor efetivo (*root mean square*, em inglês) do ruído na tensão em um intervalo de largura de banda de freqüência de Δf Hz, k é constante de Boltzmann ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K), T é a temperatura em kelvin e R é a resistência do elemento resistivo, em ohms.

Na Seção 3B-2, discutimos a relação entre o tempo de ascensão t_r e a largura de banda Δf de um amplificador operacional. Essas variáveis também são usadas para caracterizar a capacidade dos instrumentos completos de transduzir e transmitir a informação. Lembrando que

[3] Por exemplo, veja T. Coor, *J. Chem. Educ.*, 1968, *45*, A534.

$$\Delta f = \frac{1}{3t_r} \qquad (5\text{-}4)$$

O tempo de ascensão de um instrumento é o seu tempo de resposta a uma variação abrupta na entrada é normalmente tomado como o tempo necessário, em segundos, para a saída se alterar de 10 a 90% de seu valor final. Então, se o tempo de subida é 0,01 s, a largura de banda é 33 Hz.

A Equação 5-3 sugere que o ruído térmico pode ser diminuído com o estreitamento da largura de banda. Entretanto, à medida que a largura de banda se estreita, o instrumento torna-se mais lento para responder a uma variação de sinal e mais tempo é necessário para fazer uma medida confiável.

EXEMPLO 5-1

Qual é o efeito da diminuição do tempo de resposta de um instrumento de 1 s para 1 μs sobre o ruído térmico?

Se assumimos que o tempo de resposta é aproximadamente igual ao tempo de ascensão, encontramos que a largura de banda variou de 1 Hz a 10^6 Hz. De acordo com a Equação 5-3, tal variação ocasionará um aumento de ruído de $(10^6/1)^{1/2}$ ou 1.000 vezes.

Como mostrado pela Equação 5-3, o ruído térmico também pode ser reduzido através da diminuição da resistência elétrica dos circuitos do instrumento e pela diminuição da temperatura dos componentes do instrumento. O ruído térmico nos transdutores geralmente é reduzido através de resfriamento. Por exemplo, a diminuição da temperatura de um arranjo de fotodiodos UV-visível indo da temperatura de 298 K à temperatura de nitrogênio líquido de 77 K reduzirá à metade o ruído térmico.

É importante observar que o ruído térmico, que é dependente da largura de banda da freqüência, é independente da própria freqüência; por isso, algumas vezes é chamado de *ruído branco*, por analogia à luz branca, que contém todas as freqüências visíveis. É também digno de nota que o ruído nos elementos de um circuito resistivo é independente do tamanho físico do resistor.

Ruído Shot

O ruído *shot* ocorre quando elétrons ou outras partículas carregadas atravessam uma junção. Em circuitos eletrônicos típicos, essas junções são encontradas nas interfaces *pn*; em fotocélulas e tubos de vácuo, a junção consiste do espaço sob vácuo entre o ânodo e o cátodo. As correntes consistem de uma série de eventos quantizados; isto é, a transferência de cada elétron através da junção. Entretanto, esses eventos ocorrem aleatoriamente, e a velocidade na qual ocorrem está então sujeita a flutuações estatísticas, que são descritas pela equação

$$i_{rms} = \sqrt{2Ie\Delta f} \qquad (5\text{-}5)$$

onde i_{rms} é o valor efetivo da flutuação na corrente associada com a corrente contínua média, I, e é a carga do elétron igual a $1{,}60 \times 10^{-19}$ C e Δf representa outra vez a largura de banda das freqüências que estão sendo consideradas. Da mesma forma que o ruído térmico, o ruído *shot* é um ruído branco.

A Equação 5-5 sugere que o ruído *shot* em uma medida de corrente pode ser minimizado somente pela redução da largura de banda.

Ruído Flicker

O ruído *flicker* é caracterizado por ter uma magnitude inversamente proporcional à freqüência do sinal que está sendo observado; como conseqüência, algumas vezes é chamado de ruído 1/*f* (um sobre f). As causas do ruído *flicker* não são bem-entendidas; entretanto, ele está sempre presente e é reconhecido através da sua dependência com a freqüência. O ruído *flicker* torna-se significativo em freqüências abaixo de cerca de 100 Hz. A deriva a longo tempo (drift) observada em amplificadores, medidores e galvanômetros de corrente contínua é uma manifestação do ruído *flicker*. Este ruído pode ser reduzido significativamente usando-se resistores de fios enrolados ou de filmes metálicos em vez do tipo mais comum, feito de carbono.

Ruído Ambiental (Interferência)

O ruído ambiental é composto de formas diferentes de ruído que se originam da vizinhança. A Figura 5-3 sugere fontes típicas de ruído ambiental em um laboratório de uma universidade.

Grande parte do ruído ambiental ocorre porque cada condutor em um instrumento é potencialmente uma antena capaz de captar radiação eletromagnética e convertê-la em um sinal elétrico. Há numerosas fontes de radiação eletromagnética no ambiente, incluindo as linhas de força de corrente alternada, emissoras de rádio e de TV, sistemas de ignição de motores a gasolina, interruptores de sistemas com arcos voltaicos, escovas em motores elétricos, distúrbios de iluminação e ionosféricos. Observe que algumas dessas fontes, tais como linhas de força de corrente alternada e emissores de rádio, provocam ruídos com larguras de banda de freqüências relativamente estreitas.

É também importante ressaltar que o espectro do ruído mostrado na Figura 5-3 contém uma região de ruído contínuo e intenso em baixas freqüências. Esse ruído tem as propriedades do ruído *flicker*; suas fontes são desconhecidas. Superpostos aos ruídos *flicker* aparecem picos associados com flutuações diárias e anuais de temperatura e outros fenômenos periódicos associados ao uso do prédio do laboratório.

Finalmente, há duas regiões "quietas" de freqüências em que o ruído ambiental é baixo, conforme está indicado na Figura 5-3: a região que se estende de cerca de 3 Hz até quase 60 Hz e a região de cerca de 1 kHz até cerca de 500 kHz, ou a freqüência na qual os sinais de rádio AM prevalecem. Geralmente, os sinais são convertidos a freqüências

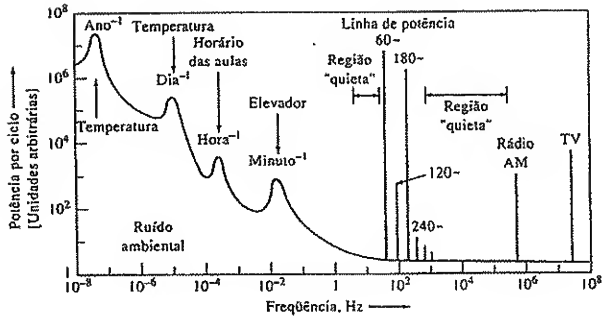


Figura 5-3 Algumas fontes de ruído ambiental em um laboratório universitário. Observe a dependência da freqüência e as regiões onde ocorrem vários tipos de interferências *(de T. Coor, J. Chem. Educ., 1968, 45, A540; com permissão)*

dentro dessas regiões de forma a reduzir o ruído durante seu processamento.

5C MELHORA DA RELAÇÃO SINAL-RUÍDO

Muitas medidas realizadas em laboratório necessitam somente de um esforço mínimo para manter a relação sinal-ruído em um nível aceitável. Exemplos incluem as determinações de massa feitas no decorrer de uma síntese química ou a comparação de cores feita na determinação do conteúdo de cloro na água de uma piscina. Para ambos, o sinal é relativamente grande com relação ao ruído e são mínimas as necessidades de exatidão e de precisão. Entretanto, quando a necessidade de sensibilidade e exatidão cresce, a relação sinal-ruído freqüentemente torna-se o fator limitante da precisão de uma medida.

Tanto métodos de *hardware* como de *software* estão disponíveis para melhorar a relação sinal-ruído de um método instrumental. A redução de ruído por *hardware* é efetuada incorporando-se componentes no projeto do instrumento, como filtros, *choppers* (moduladores mecânicos rotatórios), blindagem, moduladores e detectores síncronos. Esses dispositivos removem ou atenuam o ruído sem afetar o sinal analítico significativamente. Métodos de *software* são baseados em vários algoritmos computacionais que permitem extrair os sinais em meio a dados ruidosos. Esses métodos requerem, no mínimo, *hardware* suficiente para condicionar o sinal de saída de um instrumento e convertê-lo de uma forma analógica a uma forma digital. Tipicamente, os dados são coletados usando-se um computador equipado com um módulo de aquisição de dados como descrito no Capítulo 4. Os sinais podem ser extraídos do ruído usando-se o computador de aquisição de dados ou outro que esteja conectado a ele via rede.

5C-1 Alguns Dispositivos de Hardware para Redução de Ruído

Esta seção contém uma breve discussão de vários dispositivos de *hardware* e técnicas usadas para melhorar a relação sinal-ruído.

Aterramento e Blindagem

Freqüentemente, o ruído que se origina da radiação eletromagnética gerada no ambiente pode ser substancialmente reduzido por blindagem e aterramento, e minimizando os comprimentos dos condutores dentro do sistema instrumental. A blindagem consiste em circundar um circuito, ou a parte mais crítica dos fios em um circuito, com um material condutor que é conectado ao terra. A radiação eletromagnética é então absorvida pela blindagem e não pelos condutores. A captura do ruído e a sua possível amplificação pelo circuito instrumental pode então ser minimizada. Devemos observar que as técnicas de minimização de ruído através de aterramento e de blindagem constituem mais uma arte que uma ciência, particularmente em instrumentos que envolvem tanto circuitos analógicos como digitais. A configuração ótima freqüentemente é encontrada após muitas tentativas e erros. As diretrizes encontradas nas referências são úteis como ponto de partida.[4]

A blindagem torna-se particularmente importante quando a saída de um transdutor de alta resistência, como o eletrodo de vidro, está sendo amplificada. Aqui, mesmo minúsculas correntes induzidas aleatoriamente produzem grandes flutuações na tensão do sinal medido.

Amplificadores Diferenciais e Amplificadores Instrumentais

Qualquer ruído gerado em um circuito transdutor é particularmente crítico porque usualmente aparece em uma forma amplificada na saída do instrumento. Para atenuar esse tipo de ruído, a maioria dos circuitos emprega um amplificador diferencial, tal como o mostrado na Figura 3-11, para o primeiro estágio da amplificação. O ruído do modo comum em um circuito transdutor geralmente aparece em fase tanto na

[4] Para uma excelente discussão sobre aterramento e blindagem, veja H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch, *Microcomputers and Electronic Instrumentation: Making the Right Connections*, p. 401–409. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. Uma respeitável e valiosa referência é R. Morrison, *Grounding and Shielding Techniques in Instrumentation*. New York: Wiley-Interscience, 1967.

entrada inversora quanto na não-inversora do amplificador e é subtraído em grande parte pelo circuito, de forma que o ruído na saída diminui substancialmente. Para os casos em que um amplificador diferencial é insuficiente para remover o ruído, um *amplificador instrumental*, tal como o mostrado na Figura 5-4, é usado.

Os amplificadores instrumentais são compostos de três amplificadores operacionais configurados, conforme mostrado na Figura 5-4. O amplificador operacional *A* e o amplificador operacional *B* constituem o estágio de entrada do amplificador instrumental no qual os dois amplificadores operacionais são interconectados através de três resistores R_1, R_1/a e R_1. O segundo estágio do módulo é o amplificador diferencial do amplificador operacional *C*. Não faremos a dedução da função de transferência do amplificador instrumental, entretanto, é suficiente dizer que o ganho global do circuito é dado por

$$v_o = K(2a + 1)(v_2 - v_1). \qquad (5\text{-}6)$$

A Equação 5-6 realça duas vantagens do amplificador instrumental: (1) o ganho global do amplificador pode ser controlado pela variação de um único resistor R_1/a, e (2) o segundo estágio diferencial rejeita os sinais de modo comum. Além disso, os amplificadores operacionais *A* e *B* são seguidores de voltagem com uma resistência de entrada muito alta, de forma que o amplificador instrumental apresenta uma carga desprezível em relação ao seu circuito transdutor. A combinação dos dois estágios pode provocar a rejeição do ruído de modo comum por um fator de 10^6 ou mais enquanto que a amplificação do sinal cresce por um fator da ordem de 1.000.

Esses dispositivos são freqüentemente usados com sinais de nível baixo em ambientes ruidosos, tal como na medida de sinais em organismos biológicos nos quais o próprio organismo atua como uma antena. A instrumentação eletrocardiográfica explora as vantagens dos amplificadores instrumentais. Outra aplicação típica é no módulo de aquisição de dados do computador, tal como o amplificador de ganho programável mostrado na Figura 4-13. O ganho do amplificador instrumental está sob controle de um computador, que varia o resistor R_1/a da Figura 5-4 usando chaves interruptoras de estado sólido e de controle digital.

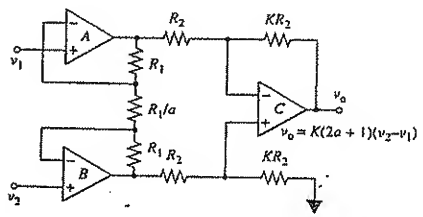


Figura 5-4 Um amplificador instrumental para redução dos efeitos do ruído comum a ambas as entradas. O ganho do circuito é controlado pelos resistores R_1/a e KR_2.

Filtragem Analógica

Um dos métodos mais comuns de melhorar a relação sinal-ruído em instrumentos analíticos é pelo uso de filtros analógicos passa-baixa, como o mostrado na Figura 2-11b. A razão para esta larga aplicação é que muitos sinais instrumentais são de baixa freqüência com larguras de banda que se estendem por um intervalo de somente alguns poucos hertz. Então, um filtro passa-baixo, caracterizado pelo diagrama de Bode, mostrado na Figura 2-12b, removerá efetivamente a maior parte dos componentes de alta freqüência do sinal, incluindo os ruídos térmicos e *shot*. A Figura 5-5 ilustra o uso do filtro passa-baixa *RC* para redução de ruído de um sinal cc que varia muito lentamente.

Filtros passa-alta analógicos, como o mostrado na Figura 2-11a, também encontram considerável aplicação em instrumentos analíticos nos quais o sinal do analito está em uma freqüência relativamente alta. O filtro passa-alta reduz os efeitos de deriva e outros ruídos *flicker* de baixa freqüência.

Filtros eletrônicos de banda estreita também estão disponíveis para atenuar o ruído fora da banda de freqüências esperadas para o sinal. Destacamos que a magnitude do ruído mais fundamental é diretamente proporcional à raiz quadrada da largura de banda da freqüência de um sinal. Então, uma redução significativa do ruído pode ser conseguida restringindo-se o sinal de entrada a uma banda estreita de freqüências e empregando-se um amplificador sintonizado nesta banda. É importante observar que a banda de freqüência que o filtro deixa passar precisa ser suficientemente ampla para abranger todas as freqüências do sinal.

Modulação

A amplificação direta de um sinal cc ou de baixa freqüência é particularmente problemática quando um instrumento

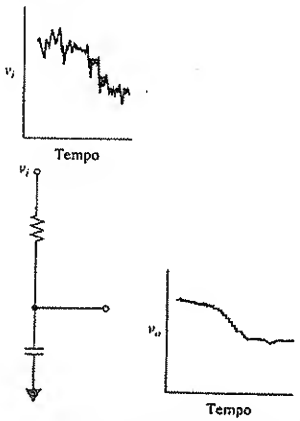


Figura 5-5 Uso de um filtro passa-baixa com uma constante de tempo alta para remover o ruído de uma tensão cc que varia lentamente.

exibe uma deriva do amplificador e ruído *flicker*. Geralmente, esse ruído $1/f$ é várias vezes maior que os tipos de ruído que predominam em altas freqüências como está ilustrado no espectro de potências de ruído da Figura 5-3. Por esta razão, os sinais cc ou de baixa freqüência provenientes dos transdutores geralmente são convertidos a freqüências mais altas, nas quais o ruído $1/f$ é menos problemático. Esse processo é chamado de *modulação*. Após a amplificação, o sinal modulado pode ficar livre do ruído $1/f$ do amplificador se for filtrado com um filtro passa-alta; demodulado e filtrado com um filtro passa-baixa, resulta então um sinal cc amplificado adequado para a saída.

A Figura 5-6 mostra um diagrama esquemático do fluxo de informação através de tal sistema. O sinal cc original mostrado no espectro de potências *A* é modulado para dar um sinal de 400 Hz de banda estreita, que é então amplificado por um fator de 10^5. Conforme ilustrado no espectro de potências *B*, no centro da figura, a amplificação introduz os ruídos $1/f$ e de linha de tensão. A maior parte desse ruído pode ser removida com a ajuda de um filtro passa-alta adequado tal como aquele mostrado na Figura 2-11a. A demodulação do sinal filtrado produz o sinal cc amplificado cujo espectro de potências é mostrado em *C*.

Interrupção Periódica do Sinal; Amplificadores tipo Chopper

O amplificador tipo *chopper* fornece um meio para conseguir o fluxo de sinal mostrado na Figura 5-6. Nesse dispositivo, o sinal de entrada é convertido em uma onda quadrada por um interruptor rotatório mecânico ou eletrônico. A interrupção periódica do sinal (*signal chopping*, em inglês) pode ser realizada sobre a quantidade física a ser medida ou sobre o sinal elétrico vindo do transdutor. Em geral, é desejável interromper periodicamente o sinal o mais próximo possível da sua fonte, pois somente o ruído que se origina após a interrupção periódica é removido pelo processo.

A espectroscopia de absorção atômica nos dá um exemplo do uso de um *chopper* mecânico para a modulação do sinal. O ruído é um problema importante na medida e detecção dos sinais provenientes das fontes de absorção atômica e é devido à flutuações de baixa freqüência inerentes à chama e dos dispositivos de atomização. Para minimizar esses problemas de ruído, as fontes de luz em instrumentos de absorção atômica são geralmente interrompidas periodicamente pelo posicionamento de um disco rotatório com fendas no caminho do feixe, como ilustrado na Figura 9-13b. A rotação do *chopper* produz um sinal radiante que flutua periodicamente entre zero e alguma intensidade máxima. Após a interação com a amostra na chama, o sinal é convertido pelo transdutor a um sinal elétrico de onda quadrada, cuja freqüência depende do tamanho das fendas e da velocidade com a qual o disco gira. O ruído inerente à chama e os dispositivos de atomização é geralmente de baixa freqüência e pode ser reduzido significativamente por um filtro passa-alto antes da amplificação do sinal elétrico do transdutor.

Outro exemplo do uso de um *chopper* é mostrado no esquema da Figura 5-7 de *modulação e demodulação síncrona*. Esse dispositivo é um amplificador tipo *chopper*, que emprega uma chave eletrônica que alternadamente curto-circuita o sinal de entrada e de saída do amplificador ao terra. A forma do sinal em vários estágios é mostrada acima do diagrama do circuito. O sinal de entrada do transdutor é um sinal cc de 6 mV (*A*) neste exemplo. A chave vibratória converte a entrada em um sinal de onda quadrada com uma amplitude de 6 mV (*B*). A amplificação por um fator de 1.000 produz uma onda quadrada com uma amplitude de 6 V (*C*), que, entretanto, é curto-circuitada periodicamente ao terra, como mostrado em (*D*), a curto-circuitagem também

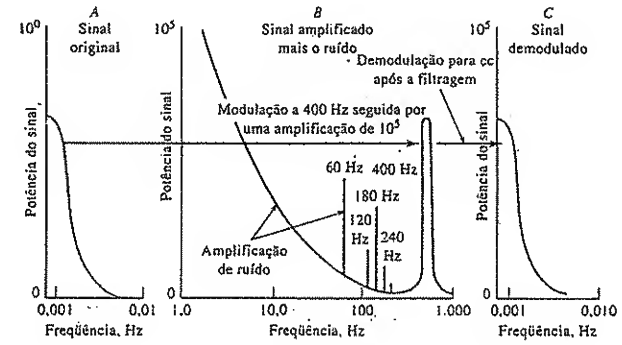


Figura 5-6 Amplificação de um sinal cc com um amplificador tipo *chopper* (adaptado de *T. Coor*, J. Chem. Educ., 1968, 45, *A540; com permissão*)

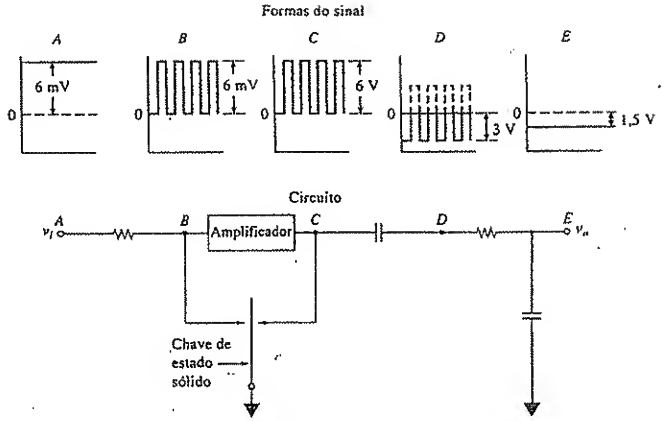


Figura 5-7 Um amplificador tipo *chopper*. As formas do sinal são formas de onda idealizadas em vários pontos indicados no circuito.

reduz a amplitude do sinal a 3 V. Finalmente, o filtro *RC* serve para alisar o sinal e produzir uma saída cc de 1,5 V. O processo de demodulação sincrônica teve o efeito de rejeitar o ruído gerado dentro do amplificador.

Amplificadores Lock-In [5]

Os amplificadores *lock-in* permitem a recuperação de sinais mesmo quando a relação sinal-ruído é unitária ou menor. Geralmente, um amplificador *lock-in* requer um sinal de referência que tenha a mesma freqüência e fase que o sinal a ser amplificado. Isto é, o sinal de referência deve ter a mesma freqüência que o sinal analítico e, igualmente importante, deve manter uma relação de fase fixa com o sinal analítico. A Figura 5-8a mostra um sistema que utiliza um interruptor óptico rotatório para gerar um sinal analítico coerente com um sinal de referência. O sinal de referência é fornecido por uma lâmpada e pode ser muito intenso, ficando assim livre de ruídos provenientes de fontes ambientais. Os feixes de referência e do sinal são interrompidos sincronizadamente pela rotação de um disco com fendas, fazendo com que os sinais sejam idênticos em freqüência e tendo um ângulo de fase fixo, um em relação ao outro.

O demodulador síncrono atua de modo análogo à chave dupla mostrada na Figura 5-8b.[6] Nesta analogia, o sinal de referência controla o chaveamento de forma que a polaridade do sinal analítico é periodicamente invertida para gerar um sinal cc retificado, como mostrado na parte direita da Figura 5-8c. Qualquer ruído de alta freqüência é então removido por um filtro passa-baixa.

Um amplificador *lock-in* é relativamente livre de ruídos pois somente os sinais travados *(locked-in)* pelo sinal de referência são amplificados. Todas as outras freqüências são rejeitadas pelo sistema.

5C-2 Métodos de Software

Com a grande disponibilidade de microprocessadores e microcomputadores, muitos dos dispositivos para a melhora da relação sinal-ruído descritos na seção anterior estão sendo substituídos ou complementados por programas computacionais. Dentre esses programas, encontram-se rotinas para vários tipos de promediação, para filtragem digital, transformada de Fourier, alisamento e técnicas de correlação. Esses procedimentos são aplicáveis a formas de onda não periódicas ou irregulares, tais como um espectro de absorção, a sinais que não possuem uma onda síncrona ou de referência, bem como a sinais periódicos. Alguns desses procedimentos relativamente comuns são discutidos brevemente aqui.

Promediação de Conjuntos [7]

Na promediação do conjunto (*ensemble averaging*, em inglês), séries sucessivas de dados armazenados na memória como *arranjos* são coletadas e somadas ponto por ponto ou através de uma série de capacitores para a promediação por *hardware*. Esse processo é algumas vezes chamado de *coadição*. Após a coleta e a soma terem sido efetuadas, os dados são promediados dividindo-se a soma para cada ponto pelo número de varreduras realizadas. A Figura 5-9 ilustra a promediação do conjunto de um espectro de absorção

Para entender por que a média do conjunto efetivamente aumenta a relação sinal-ruído de sinais adquiridos digitalmente, vamos supor que estejamos tentando medir a magnitude S de um sinal cc. Fazemos n medidas repetidas de S e calculamos o valor médio do sinal pela equação

$$S_x = \frac{\sum_{i=1}^{n} S_i}{n} \qquad (5\text{-}7)$$

onde S_i, $i = 1, 2, 3 \ldots n$ são as medidas individuais do sinal, incluindo o ruído. O ruído para cada medida é então $S_x - S_i$. Se elevamos ao quadrado e somamos os desvios da média do sinal, S_x, e dividimos pelo número de medidas n, obtemos o *ruído quadrático médio*, dado por

$$\text{ruído quadrático médio} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (S_x - S_i)^2}{n} \qquad (5\text{-}8)$$

O ruído quadrático médio, geralmente é chamado de *variança* do sinal e o valor efetivo – *rms* do ruído é o seu desvio-padrão, que é dado por

$$\text{ruído } rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (S_x - S_i)^2}{n}} \qquad (5\text{-}9)$$

A relação sinal-ruído para a medida é, então, o valor médio do sinal dividido pelo seu desvio-padrão, ou

$$\frac{S}{N} = \frac{S_x}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (S_x - S_i)^2}{n}}} \qquad (5\text{-}10)$$

[5] Veja T. C. O'Haver, *J. Chem. Educ.*, 1972, *49*, A131, A211.

[6] Em demoduladores de última geração, a chave mecânica na figura poderia ser substituída por uma chave de estado sólido, pois esta última é mais rápida e introduz menos ruído.

[7] Para uma discussão mais ampla sobre os vários tipos de promediação de sinal, veja D. Binkley and R. Dessy, *J. Chem. Educ.*, 1979, *56*, 148; R. L. Rowell, *J. Chem. Educ.*, 1978, *55*, 148; G. Dulaney, *Anal. Chem.*, 1975, *47*, 24A.

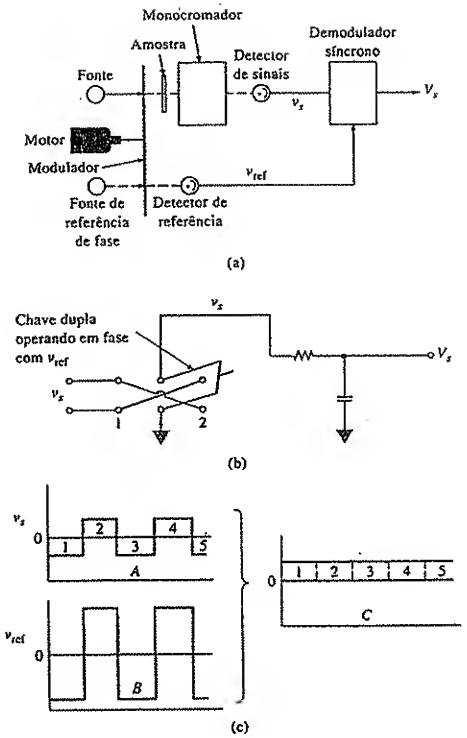


Figura 5-8 Um sistema amplificador sintonizável (*lock-in*): (a) sistema para um espectrofotômetro, (b) demodulação síncrona (esquema) e (c) formas de onda dos sinais.

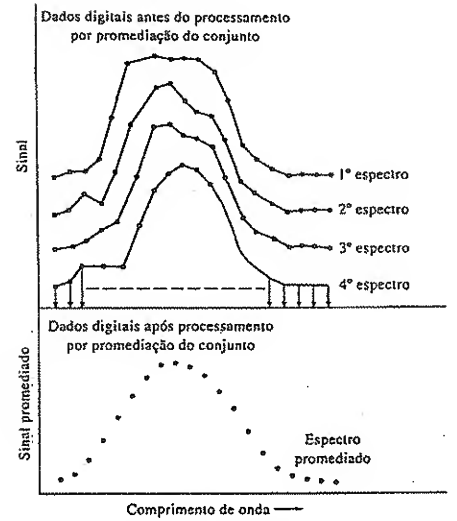


Figura 5-9 Processo de promediação do conjunto para um espectro (extraído de *D. Binkley e R. Dessy*, J. Chem. Educ., 1979, 6, *150*; *com permissão*)

O ruído quadrático médio, geralmente é chamado de *variança* do sinal e o valor efetivo – *rms* do ruído é o seu desvio-padrão, que é dado por

$$\text{ruído } rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (S_x - S_i)^2}{n}} \qquad (5\text{-}9)$$

A relação sinal-ruído para a medida é, então, o valor médio do sinal dividido pelo seu desvio-padrão, ou

$$\frac{S}{N} = \frac{S_x}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (S_x - S_i)^2}{n}}} \qquad (5\text{-}10)$$

Se multiplicamos tanto o numerador como o denominador por n, encontramos que

$$\frac{S}{N} = \frac{nS_x}{\frac{n}{\sqrt{n}}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(S_x - S_i)^2}} = \sqrt{n}\,\frac{S_x}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(S_x - S_i)^2}} \qquad (5\text{-}11)$$

A última expressão mostra que a relação sinal-ruído é proporcional à raiz quadrada do número de dados coletados para determinar a média do conjunto. Observe que essa melhora na relação sinal-ruído é obtida no sistema de promediação – o *boxcar averaging* – e na filtragem digital, que serão descritos nas seções subseqüentes.

A melhora na relação sinal ruído *S/N* que é obtida com a promediação do sinal é utilizada em muitas áreas da ciência; a espectroscopia de ressonância magnética nuclear e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier são dois dos exemplos mais proeminentes em instrumentação química. Consideraremos a promediação do sinal e outros aspectos da aquisição digital de dados nos capítulos que se referem a esses tópicos.

Para conseguir as vantagens da promediação do conjunto e ainda extrair toda a informação disponível em um sinal em forma de onda, é necessário medir pontos a uma freqüência que seja pelo menos duas vezes maior que o componente de freqüência mais alta do sinal. Essa afirmação é uma conseqüência do *teorema da amostragem de Nyquist*, que estabelece que, para sinais de largura de banda limitada, a amostragem deve ocorrer em uma freqüência f que é pelo menos duas vezes mais alta que a freqüência do sinal de interesse. Isto é, a freqüência da aquisição de dados deve ser pelo menos $2f = 1/(2\,\Delta t)$, onde Δt é o intervalo de tempo entre as amostras do sinal. Por exemplo, se o componente máximo de freqüência em um sinal instrumental é 150 Hz, os dados devem ser amostrados em uma velocidade de pelo menos 300 leituras/s se pretendemos que o sinal seja reproduzido com exatidão.

Freqüências de amostragem muito maiores que a freqüência de Nyquist não trazem informação adicional significativa, e, na verdade, freqüências muito mais altas podem incluir ruídos indesejáveis. É costume, entretanto, amostrar em uma freqüência de cerca de dez vezes a freqüência de Nyquist para assegurar a integridade do sinal. Além disso, é muito importante amostrar o sinal ondulatório de forma reproduzível; isto é, a onda deve ser amostrada começando precisamente no mesmo ponto em cada onda sucessiva. Por exemplo, se o sinal em forma de onda é um espectro de absorção visível, cada varredura do espectro deve estar sincronizada para começar exatamente no mesmo comprimento de onda, e cada amostra sucessiva deve ocorrer no mesmo intervalo de comprimento de onda. Geralmente, a sincronização é efetuada por meio de um pulso de sincronização, que é obtido do próprio sinal ou do evento experimental que iniciou a forma ondulatória, como um pulso de *laser* ou um pulso de radiofreqüência. Esse pulso inicia então a aquisição de dados para cada varredura do sinal ondulatório.

A promediação do conjunto pode produzir melhoras consideráveis nas relações sinal-ruído conforme demonstrado pelos três espectros de NMR na Figura 5-10. Aqui, somente poucos picos de absorção são distinguíveis em uma única varredura porque suas magnitudes são aproximadamente as mesmas que as variações do sinal causadas pelo ruído aleatório. A melhora do espectro resultante como uma conseqüência da promediação do sinal é aparente nos espectros mostrados na Figura 5-10. Uma discussão mais aprofundada sobre o teorema de amostragem de Nyquist e suas conseqüências podem ser encontradas no tratamento da transformada de Fourier para a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no Capítulo 19.

Promediação através de Janelas Retangulares – Boxcar Averaging

A promediação feita usando o *boxcar averaging* é um procedimento digital de remoção de irregularidades (*smoothing*, em inglês) e de melhora da relação sinal-ruído em uma forma de onda, assumindo-se que as irregularidades são conseqüência do ruído. Isto é, assume-se que o sinal analítico analógico varia apenas lentamente com o tempo e que a média de um pequeno número de pontos adjacentes é uma medida melhor do sinal que a de qualquer dos pontos individuais. A Figura 5-11b ilustra o efeito dessa técnica sobre os dados que estão no gráfico da Figura 5-11a. O primeiro ponto do gráfico do grupo da janela retangular (*boxcar*) é a média dos pontos 1, 2 e 3 da curva original; o ponto 2 é a média dos pontos 4, 5 e 6; e assim por diante. Na prática, 2 a

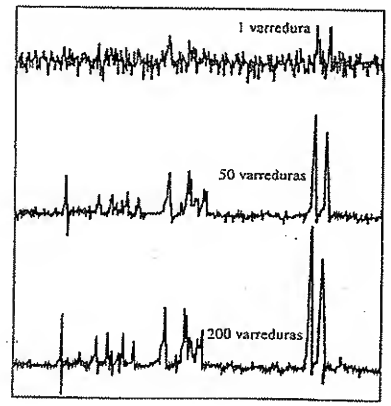


Figura 5-10 Efeito da promediação de sinal. Observe que a escala vertical diminui à medida que o número de varreduras aumenta. A relação sinal-ruído é proporcional ao $\sqrt{n}$. As flutuações aleatórias no ruído tendem a se cancelar à medida que o número de varreduras aumenta, mas o sinal se acumula; então, a relação sinal-ruído *S/N* aumenta.

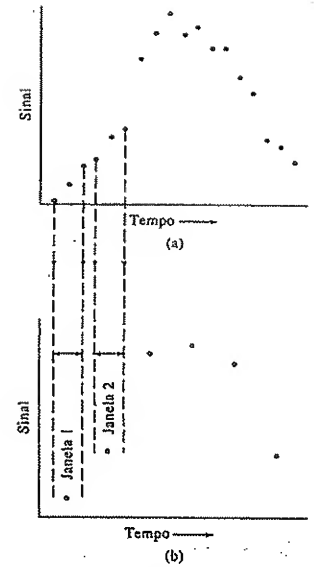


Figura 5-11 Efeito do processo de promediação através de janelas retangulares – *boxcar averaging*: (a) dados originais, (b) dados após a promediação *(reproduzido com permissão de G. Dulaney, Anal. Chem., 1975, 47, 28A. Copyright 1975 American Chemical Society)*

50 pontos são promediados para gerar um ponto final. A maioria das vezes, esta promediação é realizada por um computador em tempo real, isto é, à medida que os dados são coletados (em contraste com a promediação do conjunto, que requer o armazenamento dos dados para processamento subseqüente). Como mostra a Figura 5-11, perde-se alguns detalhes empregando-se *boxcar averaging*, e sua utilidade é limitada a sinais complexos que variam rapidamente em função do tempo. Entretanto, esse sistema tem uma importância considerável para saídas de onda quadrada ou de pulsos repetitivos, nas quais somente a amplitude média é importante.

O *boxcar averaging* pode também ser efetuado em um domínio analógico usando-se um sistema para integração de grupos de pontos, o *boxcar integrator*. Esse dispositivo usa uma chave eletrônica rápida para amostrar o sinal em forma de onda repetitivo em um intervalo de tempo programável a partir da origem do sinal. A forma de onda amostrada é conectada a um integrador analógico para fornecer uma versão de baixa freqüência do sinal no intervalo de tempo selecionado. O instrumento pode ser programado para varrer um sinal ondulatório muito ruidoso desde o começo ao fim. Deste modo, um perfil do sinal é adquirido com uma relação sinal-ruído que pode ser selecionada através do ajuste da constante de tempo do integrador, da velocidade de varredura da janela de amostragem, e da janela de tempo em que a amostragem ocorre. Essa janela é chamada de *tempo de abertura.*

Os integradores tipo *boxcar integrators* são freqüentemente usados para amostrar e medir sinais instrumentais na escala de tempo de picossegundos a microssegundos. Tais integradores são particularmente úteis em conexão com sistemas de *laser* pulsados, nos quais os eventos físicos e químicos ocorrem em escalas de tempo muito rápidas. A saída do integrador pode estar conectada a sistemas de aquisição de dados computadorizados, como os descritos na Seção 4E-4 para a coleta de dados e subseqüente análise pós-experimento e para apresentação. A vantagem da aquisição de sinais por meio de um sistema *boxcar integrator* é que o tempo de promediação pode ser aumentado para proporcionar uma melhora na *S/N*. A relação sinal-ruído é proporcional à raiz quadrada da quantidade de tempo que o integrador leva para adquirir cada sinal em cada janela de tempo da forma de onda. Tal melhora é equivalente à obtida na aquisição de dados digitais com promediação do conjunto.

Filtragem Digital

A *filtragem digital* pode ser conseguida por diferentes procedimentos numéricos bem-caracterizados, incluindo promediação de conjuntos, conforme foi discutido na seção anterior; transformadas de Fourier, alisamento polinomial por mínimos quadrados e correlação. Nesta seção, discutiremos brevemente o procedimento empregado na transformada de Fourier e no refinamento polinomial por mínimos quadrados, que é uma das técnicas numéricas mais comuns para melhora dos dados.

Na transformação de Fourier, um sinal tal como o mostrado na Figura 5-12a, que foi obtido no domínio do tempo, é convertido a um sinal no domínio das freqüências, no qual a variável independente é a freqüência f em vez do tempo, como está representado na Figura 5-12b. Essa transformação, que será discutida detalhadamente na Seção 7I, é efetuada matematicamente em um computador por um algoritmo muito rápido e eficiente. O sinal no domínio das freqüências em b é então multiplicado pela freqüência de resposta de um filtro passa-baixo digital com freqüência de corte superior f_0 mostrado em c, que tem o efeito de remover todos os componentes de freqüência abaixo de f_0 conforme está ilustrado em d. A transformada de Fourier inversa, então, recupera o espectro filtrado no domínio de tempo da Figura 5-12e. A transformação de Fourier é usada nos mais modernos espectrômetros de NMR e infravermelho, bem como em muitos instrumentos de teste de laboratórios e osciloscópios digitais. O procedimento é realizado usando pacotes de *software*, como Mathcad® e Excel®, e está amplamente disponível em pacotes de subrotinas de uma grande variedade de linguagens de programação.

A última técnica, e talvez a mais usada, que discutiremos é a de alisamento polinomial de dados por mínimos

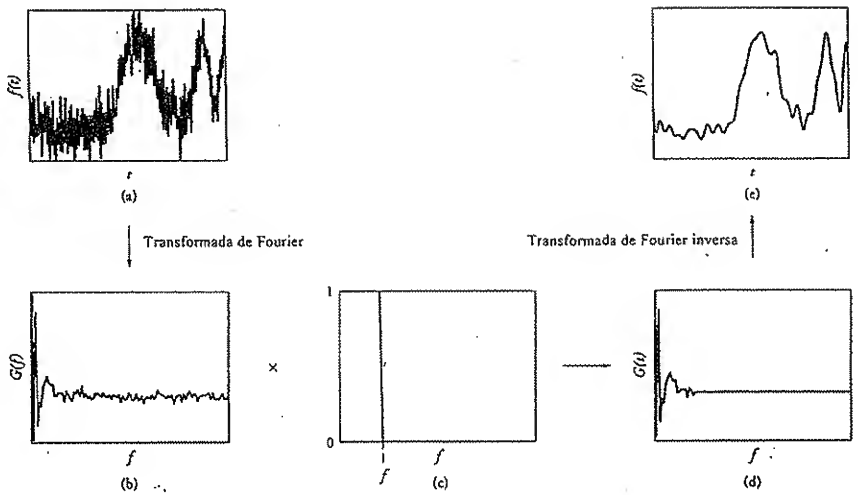


Figura 5-12 Filtragem digital com transformada de Fourier. (a) Pico espectral ruidoso, (b) o espectro no domínio de freqüências resultante de uma transformação de Fourier, (c) função do filtro digital passa-baixa, (d) produto de (b) vezes (c), (e) a transformada de Fourier inversa de (d) com a remoção da maior parte do ruído de alta freqüência.

quadrados (*least-squares polynomial data smoothing*, em inglês). Em sua forma mais simples, o alisamento é muito similar ao esquema de promediação do *boxcar averaging* da Figura 5-11. A Figura 5-13 ilustra como pode ser efetuado o alisamento de dados sem uso de pesos (alisamento não-ponderado). Os 11 pontos de dados, representados por círculos cheios no gráfico, constituem uma seção de um espectro de absorção ruidoso. Os primeiros cinco dados abrangidos pelos colchetes na figura são promediados e colocados em gráfico como o triângulo 1. Move-se então o colchete um ponto para a posição 2, e são promediados os pontos de 2 a 6; e a média é colocada no gráfico como o ponto triangular 2. O processo é repetido para os colchetes 3, 4, 5 e assim por diante, até que todos os pontos, exceto os dois últimos, sejam promediados para produzir uma nova curva de absorção representada pelos pontos triangulares e uma linha que os conecta. A nova curva é algo menos ruidosa que a dos dados originais. Esse procedimento é chamado de alisamento de cinco pontos sem pesos. Nesse tipo de processo de melhoria da relação sinal-ruído, a largura da função de alisamento sempre engloba um número ímpar de pontos e um número par de pontos permanece sem alisamento a cada final de conjunto de dados. O número de pontos não-alisados é igual a $(n-1)/2$, onde n é a *largura de alisamento*. Para um espectro de absorção que consiste de centenas ou talvez milhares de dados, a perda desses dados normalmente não traz conseqüências.

A relação sinal-ruído dos dados pode ser melhorada pelo aumento da largura da função de alisamento ou pelo alisamento dos dados repetidas vezes. Infelizmente, a função de alisamento sem pesos também dá muito peso aos pontos distantes do ponto central. Um procedimento melhor que o de simplesmente promediar os pontos sobre uma curva de dados é o de realizar um ajuste por mínimos quadrados de

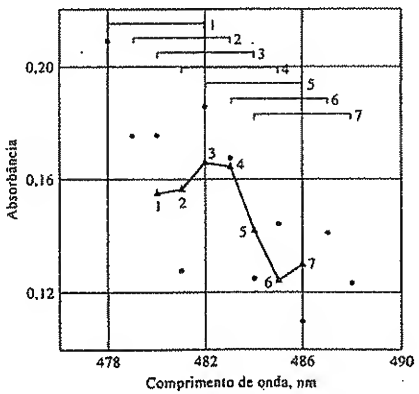


Figura 5-13 A operação de uma função de alisamento sem pesos com uma janela em movimento: dados espectrais ruidosos (•), dados alisados (▲). Veja o texto para uma descrição do procedimento de alisamento.

uma pequena seção da curva a um polinômio e tomar o ponto central calculado da curva polinomial ajustada como o novo ponto do dado alisado. Essa abordagem é muito superior ao esquema de promediação sem pesos, mas tem a desvantagem de ser computacionalmente mais pesada e, portanto, requerer um tempo computacional considerável. Savitzky e Golay mostraram que um conjunto de inteiros poderia ser obtido e então usados como *coeficientes de peso* para a realização da operação de alisamento.[8] O uso desses coeficientes de peso, algumas vezes chamados de *inteiros de convolução*, mostrou ser *exatamente equivalente* ao ajuste de dados a um polinômio tal como foi descrito acima. Os inteiros de convolução para uma função de alisamento quadrática de 5 pontos são mostrados no gráfico da Figura 5-14a.

A aplicação dos inteiros de alisamento da Figura 5-14a aos dados da Figura 5-13 irá ilustrar o processo de alisamento. Começamos multiplicando o inteiro de convolução mais à esquerda, que é o –3 neste caso, pela absorbância no ponto 1 na Figura 5-13. O segundo inteiro, que é 12, é então multiplicado pelo segundo ponto, e o resultado é adicionado ao produto obtido para o primeiro ponto. O ponto 3, é então multiplicado por 17, que é o terceiro inteiro, e o resultado é somado novamente. Esse processo é repetido até que cada um dos cinco dados tenha sido multiplicado pelo seu inteiro correspondente, e a soma dos cinco resultados tenha sido obtida. Finalmente, a soma dos resultados é dividida por um sexto inteiro, o assim chamado *inteiro de normalização*, que é o número 35 neste exemplo de um alisamento quadrático de cinco pontos, e o quociente é tomado como o novo valor do ponto central do intervalo de alisamento. O inteiro de normalização também deriva do tratamento de Savitzky-Golay, assim como outros conjuntos de inteiros similares para o alisamento, para gerar a primeira e a segunda derivadas dos dados. Os inteiros de convolução da primeira derivada para um alisamento cúbico de cinco pontos estão no gráfico da Figura 5-14b, e os inteiros da segunda derivada para uma função quadrática de cinco pontos estão na Figura 5-14c. Esses conjuntos de inteiros podem ser explorados exatamente do mesmo modo que os inteiros de alisamento básico para produzir a primeira e a segunda derivadas dos dados de absorção originais. O alisamento polinomial por mínimos quadrados é usado para obter a derivada de um espectro porque, como apontado em nossa discussão sobre diferenciadores analógicos na Seção 3E-4, a diferenciação é normalmente um processo que produz ruído. O efeito do alisamento derivativo é o de minimizar o ruído gerado pela diferenciação.

Como o alisamento polinomial por mínimos quadrados é amplamente usado para melhorar a qualidade dos dados analíticos, é importante notar as vantagens e limitações do método. O procedimento reduz o ruído e atua como um filtro passa-baixa sobre os dados. Como em qualquer processo de filtragem, o sinal sofre alguma distorção por causa da limitação de largura de banda inerente ao processo. Os

[8] Veja A. Savitzky e M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, 1964, *36*, 1627.

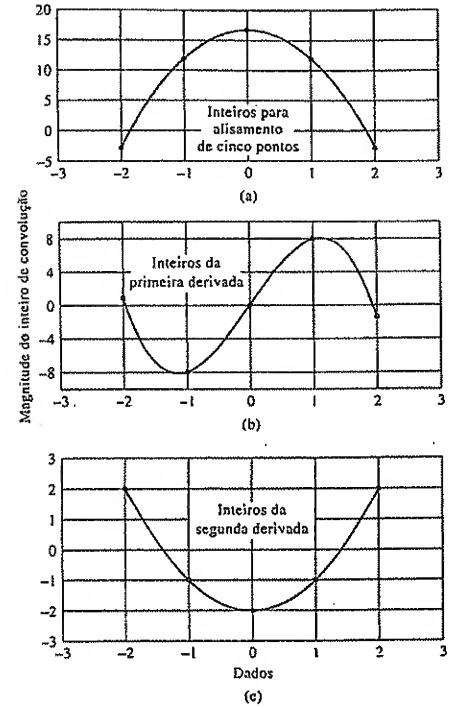


Figura 5-14 Inteiros de convolução do alisamento polinomial por mínimos quadrados: (a) inteiros da função quadrática de cinco pontos, (b) inteiros da primeira derivada da função cúbica de cinco pontos, (c) inteiros da segunda derivada da função quadrática de cinco pontos.

usuários de alisamentos devem reconhecer que a redução de ruído tem que ser balanceada contra possíveis distorções do sinal. A vantagem do procedimento é que as variáveis, como tipo de alisamento, largura de alisamento e número de vezes que os dados são alisados, podem ser decididas após a coleta de dados. Além disso, o algoritmo de alisamento é computacionalmente trivial, requerendo tempo mínimo de computação. A melhora da relação sinal-ruído *S/N* resultante do alisamento é relativamente modesta, geralmente em torno de um fator de quatro para espectros que contêm picos com uma largura de 32 pontos de dados e com uma largura de alisamento de duas vezes aquele valor. Entretanto, o alisamento produz dados mais fáceis de serem interpretados do que os originais, e é largamente usado para esse propósito. Quando o alisamento é aplicado aos dados de uma análise quantitativa, a distorção dos dados tem um efeito mínimo sobre os resultados quantitativos porque os

erros tendem a se cancelar quando amostras e padrões são alisados da mesma maneira.

Os dados da Figura 5-15 ilustram a aplicação do alisamento polinomial por mínimos quadrados a um espectro de absorção algo ruidoso, de 501 pontos, do corante tartrazina mostrado na parte inferior da figura na curva *A*. A curva *B* é um alisamento quadrático dos dados de cinco pontos, a curva *C* é um alisamento em quarto grau de 13 pontos e a curva *D* é um alisamento de décimo grau de 77 pontos. Observe na curva *D* que 38 pontos permanecem não-alisados em cada extremo do conjunto de dados. Os efeitos deste processo de alisamento são bem visíveis da curva *A* até a curva *D*.

Como o alisamento apresenta utilidade geral e larga aplicação, procedimentos para seu uso, têm sido desenvolvidos e equações estão disponíveis para o cálculo dos coeficientes de alisamento. Tal procedimento tem sido aplicado a dados bidimensionais, como nos espectros obtidos através de um arranjo de diodos. Veja as referências na nota de rodapé para mais detalhes sobre a natureza do processo de alisamento e sua implementação.[9]

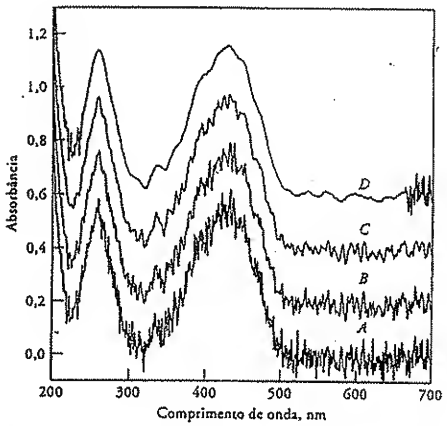


Figura 5-15 Efeito do refinamento sobre o espectro de absorção ruidoso de tartrazina: *(A)* o espectro original, *(B)* refinamento dos dados de *A* com função quadrática de 5 pontos, *(C)* refinamento dos mesmos dados de *A* com função de quarto grau de 13 pontos, *(D)* refinamento dos mesmos dados de *A* com função de décimo grau de 77 pontos.

Métodos de Correlação

Os métodos de correlação são usados freqüentemente para o processamento de dados de instrumentos analíticos. Esses procedimentos são ferramentas poderosas para realizar tarefas, como extração de sinais que parecem estar irremediavelmente perdidos no ruído, alisamento de dados ruidosos, comparar o espectro de um analito com espectros armazenados de compostos puros e resolver e superposição ou picos não-resolvidos em espectroscopia e cromatografia.[10] Os métodos de correlação estão baseados em tratamentos matemáticos complexos de dados que podem ser executados somente por meio de um computador ou por meio de instrumentação analógica sofisticada.

Os métodos de correlação não serão discutidos neste texto. O leitor interessado deverá consultar as referências dadas na nota de rodapé 10.

[9] J. Steinier, Y. Termonia, e J. Deltour, *Anal. Chem.*, 1972, *44*, 1906; T. A. Nieman e C. G. Enke, *Anal. Chem.*, 1976, *48*, 705A; H. H. Madden, *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 1383; K. L. Ratzlaff, *Introduction to Computer-Assisted Experimentation*. New York: Wiley, 1987.

[10] Para uma discussão mais detalhada sobre métodos de correlação, veja G. Horlick e G. M. Hieftje, in *Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry*, D. M. Hercules, et al., Eds., Vol. 3, p. 153-216. New York: Plenum Press, 1978. Para uma discussão resumida, veja G. M. Hieftje e G. Horlick, *American Laboratory*, 1981, *13*(3), 76.

5D QUESTÕES E PROBLEMAS

5-1 Que tipos de ruído são dependentes da freqüência? Quais são independentes da freqüência?

5-2 Enumere o tipo ou tipos de ruídos que podem ser reduzidos por:
(a) diminuição da temperatura de uma medida.
(b) diminuição da freqüência usada para a medida.
(c) diminuição das larguras de banda da medida.

5-3 Sugira um intervalo de freqüência que seja adequado para a minimização do ruído. Explique.

5-4 Por que a blindagem é vital no projeto de eletrodos de vidro que têm uma resistência interna de 10^6 ohms ou mais?

5-5 Que tipo de ruído pode ser reduzido por (a) um filtro passa-alta e (b) um filtro passa-baixa?

5-6 Faça uma estimativa da relação sinal-ruído para a corrente de $0{,}9 \times 10^{15}$ A mostrada na Figura 5-1a.

5-7 Os dados seguintes foram obtidos para pesagens repetidas de uma massa-padrão de 1,004 g em uma balança de prato único:

1,003	1,000	1,001
1,004	1,005	1,006
1,001	0,999	1,007

(a) Assumindo que o ruído é aleatório, calcule a relação sinal-ruído para a balança.
(b) Quantas medidas deveriam ter sido promediadas para obtenção de uma relação sinal-ruído *S/N* de 500?

5-8 Os dados seguintes foram obtidos para uma medida de tensão, em mV, em um sistema ruidoso: 1,37; 1,84; 1,35; 1,47; 1,10; 1,73; 1,54 e 1,08.
(a) Assumindo que o ruído é aleatório, qual é a relação sinal-ruído?
(b) Quantas medidas deveriam ter sido promediadas para aumentar a relação sinal-ruído *S/N* para 10?

5-9 Calcule o valor rms do ruído térmico associado com uma carga resistiva de 1,0 MΩ operando na temperatura ambiente se for usado um osciloscópio de largura de banda de 1 MHz. Se a largura de banda for reduzida para 100 Hz, por qual fator será reduzido o ruído?

5-10 Se o espectro na Figura 5-2a é o resultado de uma única varredura e o da Figura 5-2b é o resultado de um processo de promediação do conjunto, quantos espectros individuais deveriam ser somados para aumentar *S/N* de 4,3 para 43?

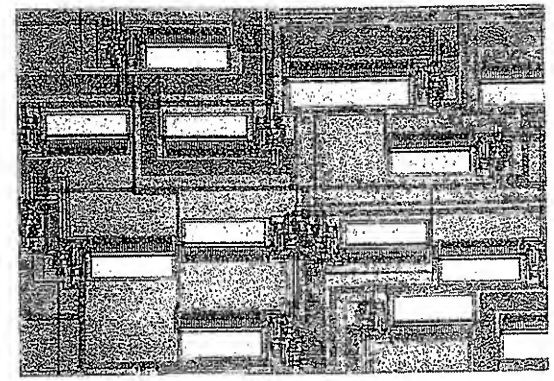
5-11 Calcule a melhora na relação sinal-ruído *S/N* ao passar do espectro na parte superior ao último na parte inferior da Figura 5-10.

5-12 Calcule a melhora na relação sinal-ruído *S/N* ao passar do espectro *A* para o espectro *D* na Figura 5-15.

5-13 Para uma melhora da relação sinal-ruído *S/N*, os dados espectrais deveriam ser alisados com uma janela de alisamento de não mais que duas vezes a largura do pico espectral tomado na metade do máximo de sua intensidade. Estime a partir dos dados da Figura 5-15 (a) a largura máxima de alisamento para o pico da esquerda do espectro e (b) para o pico da direita.

Seção ***II***

Espectroscopia Atômica



A imagem mostrada acima é uma fotomicrografia de um arranjo segmentado de dispositivos acoplados por carga, o qual é o transdutor utilizado em um espectrômetro de emissão óptica tipo Echelle da Perkin-Elmer. Neste instrumento, a radiação emitida pela amostra é dispersa em duas dimensões sobre o arranjo retangular de transdutores. As regiões fotossensíveis do arranjo, que aparecem em branco na foto, são colocadas em posições precisas sobre a superfície nas quais se espera que as linhas de emissão incidam. Esses equipamentos e instrumentos são discutidos na Seção 10A-3. A fotomicrografia simboliza a profunda influência da tecnologia da microeletrônica sobre a ciência das medidas instrumentais. (A foto é cortesia de The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT)

6 Introdução aos Métodos Espectrométricos
7 Componentes dos Instrumentos Ópticos
8 Introdução à Espectrometria Atômica Óptica
9 Espectrometria de Absorção Atômica e de Fluorescência Atômica
10 Espectrometria de Emissão Atômica
11 Espectrometria de Massa Atômica
12 Espectrometria Atômica de Raios X

A Seção II contém os princípios fundamentais e os métodos de espectroscopia atômica. Enquanto no Capítulo 6 são investigadas a natureza da luz e sua interação com a matéria, o Capítulo 7 introduz a óptica, a eletrônica e os componentes mecânicos dos instrumentos ópticos. Esses dois capítulos também apresentam conceitos e componentes de instrumentos que serão úteis em nossa discussão sobre espectroscopia molecular na Seção III. A natureza geral dos espectros atômicos e os aspectos práticos da introdução das amostras nos espectrômetros são abordados no Capítulo 8. O Capítulo 9 explora aspectos práticos da absorção atômica e da espectroscopia de fluorescência atômica, e o Capítulo 10 provê um tratamento similar para a espectroscopia de emissão atômica. Uma introdução à espectrometria de massas é apresentada no Capítulo 11, juntamente com as descrições dos vários instrumentos e métodos de espectrometria de massa atômica. Nossa apresentação da espectrometria atômica é complementada por uma discussão sobre a espectrometria de raios X no Capítulo 12.

Capítulo

6

Introdução aos Métodos Espectrométricos

Os métodos espectrométricos abrangem um grupo de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular. Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. Historicamente, as interações de interesse eram aquelas entre as radiações eletromagnéticas e a matéria, mas hoje em dia o termo espectroscopia foi ampliado para incluir as interações entre a matéria e outras formas de energia. Como exemplos, podemos incluir as ondas acústicas e os feixes de partículas, como íons e elétrons. A espectrometria e os métodos espectrométricos se referem às medidas das intensidades da radiação usando transdutores fotoelétricos ou outros tipos de dispositivos eletrônicos.

Os métodos espectrométricos mais amplamente utilizados fazem uso da radiação eletromagnética, que é um tipo de energia que toma diferentes formas, sendo a luz visível e o calor radiante as mais facilmente reconhecíveis. As manifestações menos óbvias incluem os raios gama e os raios X, bem como as radiações ultravioleta, microondas e radiofreqüência.

Este capítulo trata de forma geral das interações das ondas eletromagnéticas com espécies atômicas e moleculares. Após esta introdução, os próximos cinco capítulos descrevem os diferentes tipos de métodos espectrométricos empregados pelos químicos para identificação e determinação dos elementos presentes nas várias formas de matéria. Os Capítulos 13 até 21 discutem os usos da espectrometria para a determinação da estrutura das espécies moleculares e descrevem como esses métodos são usados para a sua determinação quantitativa.

6A PROPRIEDADES GERAIS DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Muitas das propriedades da radiação eletromagnética são convenientemente descritas por meio do modelo clássico de onda senoidal, que incorpora parâmetros, como comprimento de onda, freqüência, velocidade e amplitude. Em contraste com outros fenômenos ondulatórios, tais como o som, as ondas eletromagnéticas não requerem nenhum meio de suporte para sua transmissão e, portanto, propagam-se pelo vácuo.

O modelo ondulatório falha na consideração de fenômenos associados com a absorção e a emissão de energia radiante. Para entender esses processos, é necessário recorrer a um modelo de partícula nos quais a radiação eletromagnética é encarada como um feixe de partículas discretas, ou pacotes de ondas de energia, chamados *fótons*, nos quais a energia é proporcional à freqüência da radiação. Essas duas formas de visão da radiação, como partículas e como ondas, não são mutuamente excludentes, mas sim complementares. De fato, a dualidade onda-partícula aplica-se também ao comportamento de feixes de elétrons, prótons e outras partículas elementares e está completamente racionalizada pela mecânica ondulatória.

6B PROPRIEDADES ONDULATÓRIAS DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Para uma série de aplicações, a radiação eletromagnética é convenientemente representada como um campo elétrico e um campo magnético, que se propagam em fase, oscilando

senoidalmente, perpendiculares entre si e à direção de propagação. A Figura 6-1a é uma representação de um único raio de radiação eletromagnética plano-polarizada. O termo *plano-polarizada* implica em que todas as oscilações, tanto do campo magnético quanto do elétrico, estejam contidas em um único plano. A Figura 6-1b é uma representação bidimensional do componente elétrico do raio da Figura 6-1a. A intensidade do campo elétrico na Figura 6-1 está representada como um vetor, cujo comprimento é proporcional à sua magnitude. A abscissa desse gráfico pode representar tanto o tempo, pelo qual a radiação passa por um ponto fixo no espaço, como a distância, quando o tempo é mantido constante. Ao longo deste capítulo, e na maior parte do restante do texto, apenas o componente elétrico da radiação será considerado, uma vez que o campo elétrico é responsável pela maior parte dos fenômenos que nos interessam, incluindo transmissão, reflexão, refração e absorção. Observe, entretanto, que o componente magnético da radiação eletromagnética é responsável pela absorção das ondas de radiofreqüência na ressonância magnética nuclear.

6B-1 Parâmetros de Onda

Na Figura 6-1b, a *amplitude A* de uma onda senoidal é mostrada como o comprimento do vetor elétrico no ponto máximo da onda. O tempo requerido, em segundos, para a passagem de máximos ou mínimos sucessivos em um ponto fixo do espaço é chamado de *período p* da radiação. A *freqüência* ν é o número de oscilações do campo que ocorrem por segundo[1] e é igual a $1/p$. Outro parâmetro de interesse é o *comprimento de onda*, λ, que é a distância linear entre dois pontos equivalentes em ondas sucessivas (por exemplo, máximos ou mínimos sucessivos).[2] A multiplicação da freqüência em ciclos por segundo pelo comprimento de onda em metros por ciclo resulta na *velocidade de propagação* v_i em metros por segundo:

$$v_i = \nu\lambda_i \qquad (6\text{-}1)$$

É importante compreender que a freqüência de um feixe de radiação é determinada pela fonte e *permanece invariante*. Em contraste, a velocidade da radiação depende da composição do meio através do qual ela se propaga. Então, a Equação 6-1 implica em que o comprimento de onda da radiação é também dependente do meio. O subscrito i na Equação 6-1 enfatiza essas dependências.

No vácuo, a velocidade da radiação é independente do comprimento de onda e tem seu valor máximo. Essa velocidade, representada pelo símbolo c, foi determinada como $2{,}99792 \times 10^8$ m/s. É significativo que a velocidade da radiação no ar difira muito pouco de c (cerca de 0,03% menor); assim, então, tanto no ar como no vácuo, a Equação 6-1 pode ser escrita com três algarismos significativos como:

$$c = \nu\lambda = 3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3{,}00 \times 10^{10} \text{ cm/s} \qquad (6\text{-}2)$$

Em alguns meios contendo matéria, a propagação da radiação é diminuída pela interação entre o campo eletromagnético da radiação e os elétrons ligados da matéria. Como a freqüência radiante é invariante e fixada pela fonte, o comprimento de onda deve decrescer quando a radiação passa do vácuo para outro meio (Equação 6-2). Esse efeito está ilustrado na Figura 6-2, para um feixe monocromático de radiação visível.[3] Observe que o comprimento de onda diminui cerca de 200 nm, ou seja, mais de 30%, quando atravessa o vidro, uma variação oposta ocorre quando a radiação penetra no ar novamente.

[1] A unidade comum de freqüência é segundo recíproco (s^{-1}), ou hertz (Hz), que corresponde a ciclos por segundo.

[2] As unidades comumente usadas para a descrição do comprimento de onda diferem consideravelmente para as várias regiões do espectro. Por exemplo, a unidade angstron, Å (10^{-10}m), é conveniente para os raios X e radiação ultravioleta próximo; o nanômetro, nm (10^{-9}m), é empregado para as radiações visível e ultravioleta; o micrômetro, mμ, (10^{-6}m), é utilizado para a região do infravermelho (o micrômetro foi chamado de *mícron* na literatura antiga mas seu uso é desaconselhável).

[3] Um feixe *monocromático* é um feixe de radiação cujos raios têm comprimentos de onda idênticos. Um feixe *policromático* é constituído de raios de comprimentos e onda diferentes.

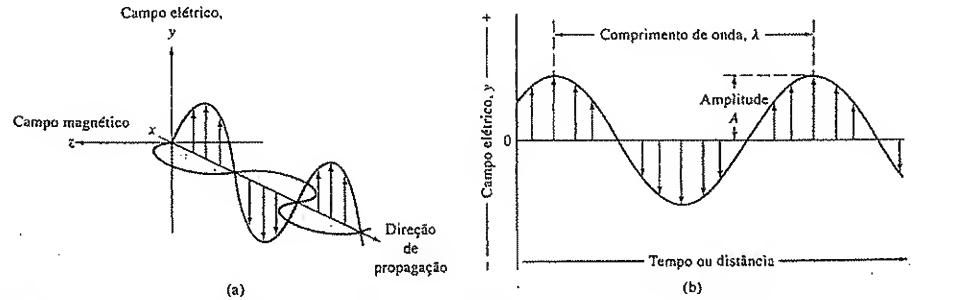


Figura 6-1 Representação de um feixe monocromático, de radiação plano-polarizada: (a) campos elétrico e magnético perpendiculares entre si e à direção de propagação, (b) representação bidimensional do vetor campo elétrico.

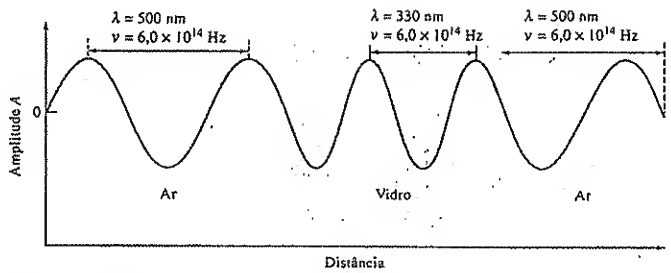


Figura 6-2 Efeito da mudança de meio sobre um feixe de radiação monocromática.

O *número de onda* $\bar{\nu}$, que é definido como o recíproco do comprimento de onda em centímetros, é ainda uma outra forma de descrever a radiação eletromagnética. A unidade para $\bar{\nu}$ é cm^{-1}. O número de onda é muito usado na espectroscopia na região do infravermelho. É uma unidade útil porque, em contraste com o comprimento de onda, é diretamente proporcional à freqüência, e portanto à energia, da radiação. Então podemos escrever

$$\bar{\nu} = k\nu \qquad (6\text{-}3)$$

onde a constante de proporcionalidade k depende do meio e é igual ao recíproco da velocidade (Equação 6-1).

A *potência* P da radiação é a energia do feixe que atinge uma dada área por segundo, enquanto que a *intensidade* I é a potência por unidade de ângulo sólido. Essas quantidades estão relacionadas com o quadrado da amplitude A (veja a Figura 6-1). Embora não seja estritamente correto, geralmente usa-se potência e intensidade como sinônimos.

6B-2 O Espectro Eletromagnético

Como mostrado na Figura 6-3, o espectro eletromagnético abrange um enorme intervalo de comprimentos de onda e freqüências (e portanto energias). De fato, o intervalo é tão amplo que é necessária uma escala logarítmica. A Figura 6-3 também mostra qualitativamente as regiões espectrais mais importantes. As divisões estão baseadas nos métodos requeridos para gerar e detectar as diferentes espécies de radiação. Muitas superposições são evidentes. Observe que a porção visível do espectro, para a qual o olho humano é sensível, é minúscula quando comparada com outras regiões espectrais. Deve-se também observar que métodos espectroquímicos que empregam não apenas a radiação visível, mas também as radiações ultravioleta e infravermelho, são comumente chamados de *métodos ópticos*, embora o olho humano não seja sensível a nenhum dos dois últimos tipos de radiação. Essa terminologia, que é de certa forma ambígüa, surgiu das muitas características comuns entre os instrumentos para as três regiões espectrais e das similaridades no modo como vemos as interações dos três tipos de radiação com a matéria.

A Tabela 6-1 lista os comprimentos de onda e intervalos de freqüência para as regiões do espectro que são importantes para propósitos analíticos e também fornece os nomes dos vários métodos espectroscópicos associados a cada um. A última coluna da tabela lista os tipos de transições: quântica, nuclear, atômica ou molecular, que servem como base para as várias técnicas espectroscópicas.

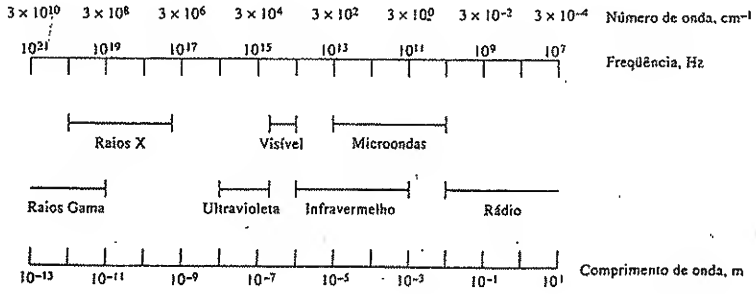


Figura 6-3 Regiões do espectro eletromagnético.

TABELA 6-1 Métodos Espectroscópicos Comuns Baseados na Radiação Eletromagnética

Tipo de Espectroscopia	Intervalo Usual de Comprimento de Onda*	Intervalo Usual de Número de Onda, cm^{-1}	Tipo de Transição Quântica
Emissão de raios gama	0,005-1,4 Å	–	Nuclear
Absorção, emissão, fluorescência e difração de raios X	0,1-100 Å	–	Elétrons internos
Absorção ultravioleta no vácuo	10-180 nm	1×10^6 a 5×10^4	Elétrons de ligação
Absorção, emissão e fluorescência ultravioleta-visível	180-780 nm	5×10^4 a $1,3 \times 10^4$	Elétrons de ligação
Absorção infravermelha e espalhamento Raman	0,78-300 μm	$1,3 \times 10^4$ a $3,3 \times 10^1$	Rotação/vibração de moléculas
Absorção de microondas	0,75-3,75 mm	13-27	Rotação de moléculas
Ressonância de spin eletrônico	3 cm	0,33	Spin dos elétrons em um campo magnético
Ressonância magnética nuclear	0,6-10 m	$1,7 \times 10^{-2}$ a 1×10^3	Spin dos núcleos em um campo magnético

*1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm
1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm
1 μm = 10^{-6} m = 10^{-4} cm

6B-3 Descrição Matemática de uma Onda

Considerando-se o tempo como uma variável, a onda na Figura 6-1b pode ser descrita pela equação de uma onda senoidal. Ou seja,

$$y = A \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \qquad (6\text{-}4)$$

onde y representa o *campo elétrico*, A é a amplitude ou valor máximo para y, t é o tempo e ϕ é o *ângulo de fase*, um termo definido na Seção 2B-1. A velocidade angular do vetor ω está relacionada à freqüência da radiação ν pela equação

$$\omega = 2\pi\nu$$

Substituindo esta relação na Equação 6-4, temos

$$y = A \operatorname{sen}(2\pi\nu t + \phi) \qquad (6\text{-}5)$$

6B-4 Superposição de Ondas

O *princípio da superposição* estabelece que, quando duas ou mais ondas atravessam o mesmo espaço, ocorre uma perturbação que é igual à soma das perturbações causadas pelas ondas individualmente. Esse princípio se aplica às ondas eletromagnéticas, nas quais as perturbações envolvem um campo elétrico, assim como a muitos outros tipos de ondas, nos quais átomos ou moléculas são deslocados. Quando n ondas eletromagnéticas, diferindo em freqüência, amplitude e ângulo de fase, passam simultaneamente por um ponto no espaço, o princípio da superposição e a Equação 6-5 nos permitem escrever

$$y = A_1 \operatorname{sen}(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \operatorname{sen}(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \ldots + A_n \operatorname{sen}(2\pi\nu_n t + \phi_n) \qquad (6\text{-}6)$$

onde y é o campo resultante.

A linha contínua na Figura 6-4a mostra a aplicação da Equação 6-6 para duas ondas de freqüências idênticas, mas ligeiramente diferentes em amplitude e ângulo de fase. A resultante é uma função periódica com a mesma freqüência, porém de amplitude maior que as de ambas as ondas componentes. A Figura 6-4b difere da Figura 6-4a pelo ângulo de fase que é maior; aqui, a amplitude resultante é menor que as amplitudes das ondas componentes. Claramente, uma amplitude máxima ocorre quando duas ondas estão completamente em fase – uma situação que prevalece sempre que a diferença de fase entre duas ondas ($\phi_1 - \phi_2$) for de 0 graus, 360 graus ou um múltiplo inteiro de 360 graus. Sob estas circunstâncias, diz-se que ocorre uma *interferência construtiva* máxima. Uma *interferência destrutiva* máxima ocorre quando ($\phi_1 - \phi_2$) for de 180 graus, ou 180 graus mais um múltiplo inteiro de 360 graus. A interferência desempenha importante papel em muitos métodos instrumentais baseados em radiação eletromagnética.

A Figura 6-5 representa a superposição de duas ondas com amplitudes idênticas, mas freqüências diferentes. A onda resultante não é mais senoidal, mas exibe uma periodicidade, ou *batimento*. Observe que o período do batimento P_b é o recíproco da diferença de freqüência $\Delta\nu$ entre as duas ondas. Isto é,

$$P_b = \frac{1}{\Delta\nu} = \frac{1}{(\nu_2 - \nu_1)} \qquad (6\text{-}7)$$

Um aspecto importante da superposição é que uma função de onda complexa pode ser decomposta em componentes simples por uma operação matemática chamada *transformada de Fourier*. Jean Fourier (1768-1830), um dos primeiros e mais importantes matemáticos franceses, demonstrou que qualquer função periódica, independentemente da complexidade, pode ser descrita por uma simples soma de

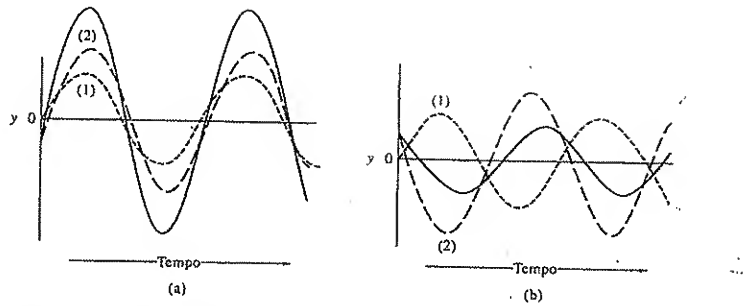


Figura 6-4 Superposição de ondas senoidais: (a) $A_1 < A_2$, $(\phi_1 - \phi_2) = -20°$, $\nu_1 = \nu_2$; (b) $A_1 < A_2$, $(\phi_1 - \phi_2) = -200°$, $\nu_1 = \nu_2$. Em cada caso, a curva de linha contínua resulta da combinação das duas curvas de linhas tracejadas.

termos de senos ou cossenos. Por exemplo, a função de onda quadrada, comumente encontrada em eletrônica, pode ser descrita por uma equação com a forma

$$y = A\left(\operatorname{sen} 2\pi\nu t + \frac{1}{3}\operatorname{sen} 6\pi\nu t + \frac{1}{5}\operatorname{sen} 10\pi\nu t + \ldots + \frac{1}{n}\operatorname{sen} 2n\pi\nu t\right) \quad (6\text{-}8)$$

onde n assume os valores 3, 5, 7, 9, 11, 13 e assim por diante. Uma representação gráfica do processo de soma é mostrada na Figura 6-6. A curva de linha contínua na Figura 6-6a é a soma de três ondas senoidais que diferem em amplitude em uma razão 5:3:1, e em freqüência na razão 1:3:5. Observe que a resultante aproxima-se da forma de uma onda quadrada após a inclusão de apenas três termos na Equação 6-8. Como mostrado pela linha contínua na Figura 6-6b, a resultante adquire aparência mais próxima de uma onda quadrada quando são incorporadas nove ondas.

A decomposição de uma onda complexa em suas formas senoidais ou cossenoidais é tediosa e consome tempo quando feita manualmente. *Softwares* eficientes, no entanto, tornam simples a realização das transformadas de Fourier por um computador. A aplicação dessa técnica foi mencionada na Seção 5C-2 e será considerada na discussão de muitos tipos de espectroscopia.

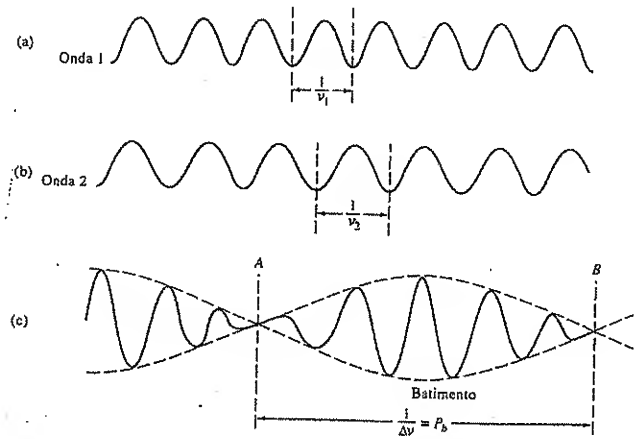


Figura 6-5 Superposição de duas ondas de freqüências diferentes, mas amplitudes idênticas: (a) onda 1 com um período de $1/\nu_1$; (b) onda 2 com um período de $1/\nu_2$ ($\nu_2 = 1{,}25\ \nu_1$); (c) padrão da onda combinada. Observe que a superposição de ν_1 e ν_2 produz um padrão de batimento com um período de $1/\Delta\nu$, onde $\Delta\nu = |\nu_1 - \nu_2|$.

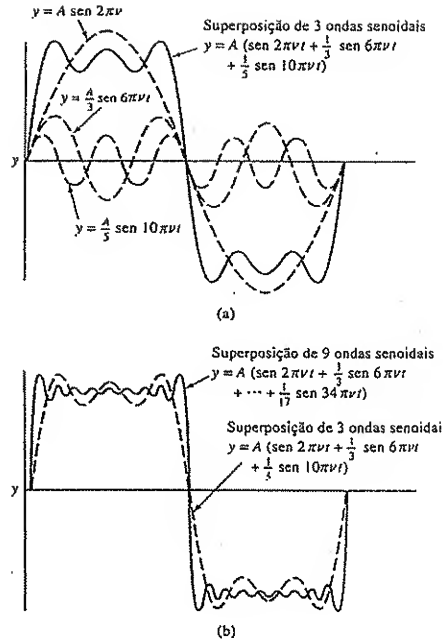


Figura 6-6 Superposição de ondas senoidais para formar uma onda quadrada: (a) combinação de três ondas senoidais; (b) combinação de três, como em (a), e de nove ondas.

6B-5 Difração da Radiação

Todos os tipos de radiação eletromagnética apresentam *difração*, um processo no qual um feixe paralelo de radiação é deformado ao passar por uma barreira de borda definida ou através de uma abertura estreita. A Figura 6-7 ilustra o processo. A difração é uma propriedade de ondas, que pode ser observada não só para a radiação eletromagnética, mas também em ondas mecânicas ou acústicas. Por exemplo, a difração é facilmente demonstrada em laboratório gerando-se, mecanicamente, ondas de freqüência constante em um tanque de água e observando as cristas das ondas antes e depois de passarem através de uma abertura retangular ou fenda. Quando a fenda é larga em relação ao comprimento de onda, a difração é discreta e difícil de ser detectada. Por outro lado, quando o comprimento de onda e a fenda são da mesma ordem de grandeza, como mostra a Figura 6-7b, a difração torna-se evidente. Aqui, a fenda comporta-se como uma nova fonte a partir da qual as ondas irradiam em uma série de arcos com aproximadamente 180 graus. Assim, a direção das frentes de onda parece ter sido desviada como conseqüência da passagem pelas duas bordas da fenda.

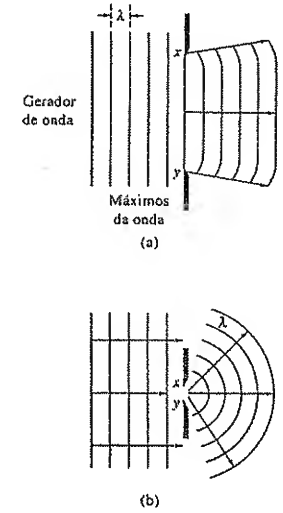


Figure 6-7 Propagação de ondas através de uma fenda: (a) $xy >> \lambda$; (b) $xy = \lambda$.

A difração é uma conseqüência da *interferência*. Essa relação é mais facilmente compreendida considerando o experimento realizado por Thomas Young em 1800, no qual a natureza ondulatória da luz foi claramente demonstrada. Como mostra a Figura 6-8a, um feixe paralelo de raios de luz passa através de uma pequena fenda A (ou, no experimento de Young, um orifício), a partir da qual é difratado e ilumina de maneira quase igual dois orifícios ou fendas (B e C) próximos entre si; a radiação emergente dessas fendas é então observada em uma tela colocada sobre um plano XY. Se a radiação é monocromática, é observada uma série de imagens claras e escuras perpendiculares ao plano da página.

A Figura 6-8b é um registro das intensidades das bandas em função da distância ao longo do comprimento da tela. Se, como nesse diagrama, as larguras das fendas forem próximas do comprimento de onda da radiação, a intensidade das bandas decresce apenas gradativamente com o acréscimo da distância em relação à banda central. Com fendas mais largas, o decréscimo é muito mais pronunciado.

Na Figura 6-8a, a ocorrência da banda central E, que fica na sombra do material opaco que separa as duas fendas, é facilmente explicada pela observação de que os caminhos de B para E e de C para E são idênticos. Desse modo, ocorre interferência construtiva dos raios difratados pelas duas fendas e é observada uma banda clara intensa. Com a ajuda da Figura 6-8c, podem ser obtidas condições para máximos de interferência construtiva, que resulta em outras bandas claras. Na figura 6-8c, o ângulo de difração θ é o ângulo for-

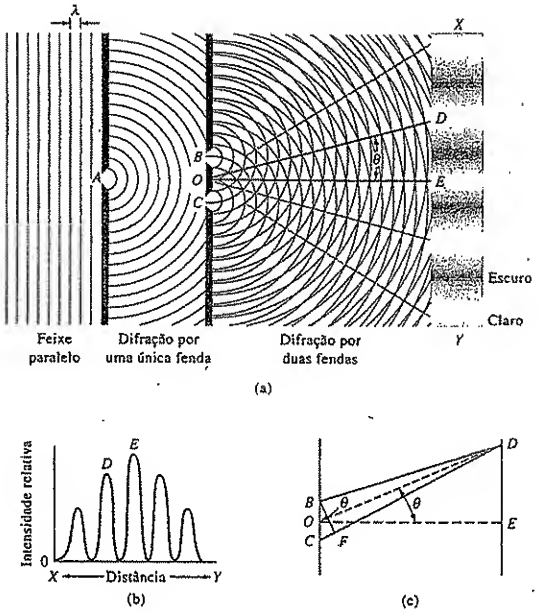


Figura 6-8 Difração de radiação monocromática por fendas.

mado pela normal, definida pela linha tracejada que se inicia no ponto O, na metade da distância entre as fendas, e o ponto de máxima intensidade D. As linhas contínuas BD e CD representam os caminhos da luz a partir das fendas B e C até esse ponto. Normalmente, a distância $\overline{OE}$ é muito grande quando comparada à distância entre as fendas $\overline{BC}$. Como conseqüência, as linhas BD, OD e CD são, para todos os propósitos práticos, paralelas. A linha BF é perpendicular a CD e forma o triângulo BCF, que é em uma boa aproximação, similar a DOE; conseqüentemente, o ângulo CBF é igual ao ângulo de difração θ. Podemos então escrever

$$\overline{CF} = \overline{BC} \text{ sen } \theta$$

Como BC é muito pequeno quando comparado a $\overline{OE}$, $\overline{FD}$ aproxima-se de $\overline{BD}$, e a distância $\overline{CF}$ representa uma boa medida da diferença de caminho dos feixes BD e CD. Para os dois feixes estarem em fase em D, é necessário que $\overline{CF}$ corresponda ao comprimento de onda da radiação; isto é,

$$\lambda = \overline{CF} = \overline{BC} \text{ sen } \theta$$

O reforço de intensidade também ocorre quando o caminho adicional corresponde a 2λ, 3λ, e assim por diante. Dessa forma, uma expressão mais geral para as bandas claras que rodeiam a banda central é

$$n\lambda = \overline{BC} \text{ sen } \theta \qquad (6\text{-}9)$$

onde **n** é um inteiro chamado de *ordem* de interferência.

O deslocamento linear $\overline{DE}$ do feixe difratado ao longo do plano da tela é uma função da distância $\overline{OE}$ entre a tela e o plano das fendas, bem como do espaçamento entre as fendas, e é dado por

$$\overline{DE} = \overline{OD} \text{ sen } \theta$$

Substituindo na Equação 6-9 obtém-se

$$n\lambda = \frac{\overline{BC}\ \overline{DE}}{\overline{OD}} = \frac{\overline{BC}\ \overline{DE}}{\overline{OE}} \qquad (6\text{-}10)$$

A Equação 6-10 permite o cálculo do comprimento de onda a partir das três quantidades mensuráveis.

EXEMPLO 6-1

Suponha que a tela na Figura 6-8 esteja a 2,00 m do plano das fendas e que o espaçamento entre as fendas seja de 0,300 mm. Qual é o comprimento de onda da radiação se a quarta banda está localizada a 15,4 mm da banda central?

Substituindo os valores na Equação 6-10, obtemos:

$$4\lambda = \frac{0{,}300\text{ mm} \times 15{,}4\text{ mm}}{2{,}00\text{ mm} \times 1.000\text{ mm/m}} = 0{,}00231\text{ mm}$$

$$\lambda = 5{,}78 \times 10^{-4}\text{ mm} = 578\text{ mm}$$

6B-6 Radiação Coerente

Para produzir o padrão de difração como mostrado na Figura 6-8a, é necessário que as ondas eletromagnéticas que se deslocam das fendas B e C para qualquer ponto da tela (como os pontos D ou E) tenham diferenças de fase perfeitamente definidas, e que permanecem *totalmente* constantes com o tempo; isto é, a radiação proveniente das fendas B e C deve ser *coerente*. As condições para a coerência são: (1) as duas fontes de radiação devem ter a mesma freqüência (ou conjunto de freqüências) e (2) as relações entre as fases devem permanecer constantes com o tempo. A necessidade desses requisitos pode ser demonstrada iluminando as duas fendas, na Figura 6-8a, com duas lâmpadas individuais de tungstênio. Nestas circunstâncias, os padrões de zonas iluminadas e escuras bem-definidas desaparecem e são substituídos por uma iluminação aproximadamente uniforme na tela. Esse comportamento é conseqüência do caráter *incoerente* dos filamentos das fontes (muitas outras fontes de radiação eletromagnética são incoerentes também).

Em fontes incoerentes, a luz é emitida por átomos ou moléculas individuais, e o feixe resultante é a soma dos incontáveis eventos individuais, cada um com duração da ordem de 10^{-8} s. Então, um feixe de radiação desse tipo de fonte não é contínuo, mas composto por uma série de *trens de onda* que tem, no máximo, alguns metros de comprimento. Como o processo que produz os trens é aleatório, as diferenças de fase entre os trens também deve ser variável. Um trem de onda proveniente da fenda B pode chegar a um ponto da tela em fase com um trem de onda vindo de C, de forma que ocorra uma interferência construtiva; um instante depois, os trens podem estar, no mesmo ponto, totalmente fora de fase e ocorre interferência destrutiva. Então, em todos os pontos a radiação é governada pela variação aleatória das fases entre os trens de onda; a iluminação uniforme resultante representa uma média para os trens de onda.

Existem fontes que produzem radiação eletromagnética em forma de trens de onda, com comprimento essencialmente infinito e de freqüência constante. Alguns exemplos incluem osciladores de radiofreqüência, fontes de microondas e *lasers* ópticos. Várias fontes mecânicas, tais como aquelas que empregam uma vibração pulsada de dois estiletes em um tanque de ondas, cheio de água, produz ondas similares às da radiação coerente. Quando duas fontes coerentes substituem a fenda A no experimento mostrado na Figura 6-8a, um padrão de difração regular é observado.

Os padrões de difração podem ser obtidos a partir de fontes aleatórias, tais como filamentos de tungstênio, desde que haja um arranjo similar ao mostrado na Figura 6-8a. Aqui, uma fenda muito estreita A garante que a radiação que atinge B e C seja proveniente da mesma região estreita. Sob estas circunstâncias, os vários trens de onda que saem de B e C apresentam entre si um conjunto constante de freqüências e relações de fases, e são então coerentes. Se a fenda A é alargada de forma que uma parte maior da fonte é usada, o padrão de difração torna-se menos pronunciado porque os dois feixes são somente parcialmente coerentes. Se a fenda A for suficientemente larga, a incoerência pode tornar-se grande o suficiente para produzir uma iluminação uniforme sobre toda a tela.

6B-7 Transmissão da Radiação

Foi observado experimentalmente que a velocidade com a qual a radiação se propaga através de uma substância transparente é menor que a sua velocidade no vácuo e depende do tipo e da concentração de átomos, íons ou moléculas do meio. Conclui-se dessa observação que a radiação deve interagir de alguma maneira com a matéria. Entretanto, como não é observada uma mudança na freqüência, a interação *não pode* envolver transferência permanente de energia.

O *índice de refração* de um meio é uma medida dessa interação com a radiação e é definido por

$$\eta_i = \frac{c}{v_i} \qquad (6\text{-}11)$$

onde η_i é o índice de refração a uma dada freqüência i, v_i é a velocidade da radiação nesse meio e c é a velocidade da luz no vácuo. O índice de refração da maioria dos líquidos fica entre 1,3 e 1,8; e entre 1,3 e 2,5 para os sólidos.[4]

A interação envolvida na transmissão pode ser atribuída à *polarização* periódica das espécies atômicas e moleculares que constituem o meio. A polarização, nesse contexto significa a deformação temporária das nuvens eletrônicas, associadas aos átomos ou às moléculas, que é provocada pelo campo eletro-magnético oscilante da radiação. Uma vez que a radiação não é absorvida, a energia requerida para a polarização é retida somente momentaneamente (10^{-14} a 10^{-15} s) pela espécie e reemitida sem alteração quando a substância retorna ao estado original. Uma vez que não há variação efetiva da energia no processo, a freqüência da radiação emitida não é modificada, mas a velocidade de sua propagação é diminuída pelo tempo requerido para que a retenção e a reemissão ocorram. Então, a transmissão através de um meio pode ser visualizada como um processo em etapas que envolve átomos, íons ou moléculas como intermediários.

A radiação proveniente das partículas polarizadas pode ser emitida em todas as direções em um meio. Entretanto, se as partículas são pequenas, pode ser mostrado que a interferência destrutiva impede a propagação de quantidades significativas em qualquer outra direção que não seja a do caminho original da luz. Por outro lado, se um meio contém partículas grandes (tais como moléculas de polímeros ou

[4] Para uma discussão mais completa sobre refratometria, veja S. Z. Lewin and N. Bauer, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Parte I, Vol. 6, Capítulo 70. New York: Interscience, 1965.

partículas coloidais), essa interferência destrutiva é incompleta, e uma porção do feixe é espalhada em todas as direções como conseqüência da etapa de interação. O espalhamento será considerado em outra seção deste capítulo.

Uma vez que a velocidade da radiação na matéria é dependente do comprimento de onda, e desde que c na Equação 6-11 é independente desse parâmetro, o índice de refração de uma substância deve também mudar com o comprimento de onda. A variação no índice de refração de uma substância com o comprimento de onda, ou freqüência, é chamada de *dispersão*. A dispersão típica de uma substância é mostrada na Figura 6-9. Claramente, vê-se que a relação é complexa; geralmente, o gráfico da dispersão exibe dois tipos de regiões. Na região de *dispersão normal*, existe um crescimento gradual no índice de refração com o aumento da freqüência (ou decréscimo do comprimento de onda). As regiões de *dispersão anômala* são intervalos de freqüência nos quais é observada uma rápida variação no índice de refração. A dispersão anômala sempre ocorre em freqüências que correspondem a freqüências harmônicas naturais associadas com alguma parte da molécula, átomo ou íon da substância. A esta dada freqüência, ocorre transferência permanente de energia da radiação para a substância e é observada a *absorção* do feixe. A absorção será discutida mais tarde.

As curvas de dispersão são importantes quando se busca materiais para os componentes ópticos de equipamentos. Uma substância que exibe dispersão normal em uma região de comprimento de onda de interesse é mais adequada para a confecção de lentes, para as quais é desejável um índice de refração alto e constante. Aberrações cromáticas (formação de imagens coloridas) são minimizadas pela escolha desse tipo de material. Em contraste, uma substância com índice de refração que não é alto somente mas também altamente dependente da freqüência é selecionada para a fabricação de prismas. A região de comprimento de onda na qual um prisma pode ser aplicado deve situar-se próxima da região de dispersão anômala do material com o qual ele é fabricado.

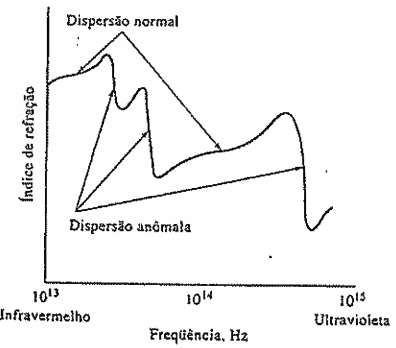


Figure 6-9 Um curva de dispersão típica.

6B-8 Refração da Radiação

Quando a radiação passa em ângulo através da interface entre dois meios transparentes que têm diferentes densidades, é observada uma mudança abrupta na direção, ou *refração*, do feixe como conseqüência da diferença de velocidade da radiação nos dois meios. Quando o feixe passa de um meio menos denso para um mais denso, como na Figura 6-10, o desvio ocorre em direção à normal. O desvio se afasta da normal quando um feixe passa de um meio mais denso para um menos denso.

A extensão da refração é dada pela lei de Snell:

$$\frac{\operatorname{sen}\theta_1}{\operatorname{sen}\theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \qquad (6\text{-}12)$$

Se M_1 na Figura 6-10 é o *vácuo*, v_i é igual a c, e η_i é unitário (veja a Equação 6-11); com rearranjo, a Equação 6-12 é simplificada para

$$(\eta_2)_{vác} = \frac{(\operatorname{sen}\theta_1)_{vác}}{\operatorname{sen}\theta_2} \qquad (6\text{-}13)$$

Os índices de refração da substância M_2 podem então ser obtidos das medidas de $(\theta_1)_{vác}$ e de θ_2. Por conveniência, os índices de refração são usualmente medidos e expressos empregando-se o ar, como referência, em vez do vácuo. O índice de refração é, então,

$$(\eta_2)_{ar} = \frac{(\operatorname{sen}\theta_1)_{ar}}{\operatorname{sen}\theta_2} \qquad (6\text{-}14)$$

A maioria das compilações de índices de refração fornece dados em termos da Equação 6-14. Esses dados são facilmente convertidos em índices de refração em referência ao vácuo pela multiplicação do índice de refração do ar em relação ao vácuo. Isto é,

$$\eta_{vác} = 1{,}00027\,\eta_{ar}$$

Esta conversão raramente é necessária.

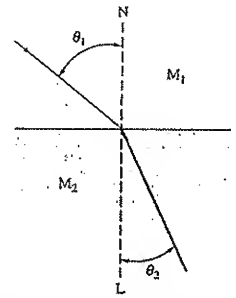


Figura 6-10 Refração da luz quando atravessa de um meio menos denso, M_1, para um meio mais denso, M_2, no qual a sua velocidade é menor.

6B-9 Reflexão da Radiação

Quando a radiação atravessa uma interface entre meios que têm índices de refração diferentes, sempre ocorre reflexão. A fração da radiação refletida torna-se maior com o aumento da diferença dos índices de refração. Para um feixe que incide em uma interface em ângulo reto, a fração refletida é dada por

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2} \qquad (6\text{-}15)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e I_r é a intensidade refletida; η_1 e η_2 são os índices de refração dos dois meios.

EXEMPLO 6-2

Calcule a porcentagem de perda de intensidade devido à reflexão de um feixe de luz amarela perpendicular quando ele passa através de uma cela de vidro contendo água. Considere que, para a radiação amarela, o índice de refração do vidro é 1,50, o da água é 1,33 e o do ar é 1,00.

A perda total por reflexão será a soma das perdas ocorridas em cada interface. Para a primeira interface (ar para o vidro), podemos escrever

$$\frac{I_{r1}}{I_0} = \frac{(1{,}50-1{,}00)^2}{(1{,}50+1{,}00)^2} = 0{,}040$$

A intensidade do feixe é reduzida para $(I_0 - 0{,}040\ I_0) = 0{,}960\ I_0$. A perda na reflexão na interface do vidro para a água é dada por

$$\frac{I_{r2}}{0{,}960 I_0} = \frac{(1{,}50-1{,}33)^2}{(1{,}50+1{,}33)^2} = 0{,}0036$$

$$I_{r2} = 0{,}0035 I_0$$

A intensidade do feixe é a seguir reduzida para $(0{,}960\ I_0 - 0{,}0035\ I_0) = 0{,}957\ I_0$. Na interface água para vidro

$$\frac{I_{r3}}{0{,}957 I_0} = \frac{(1{,}50-1{,}33)^2}{(1{,}50+1{,}33)^2} = 0{,}0036$$

$$I_{r3} = 0{,}0035 I_0$$

e a intensidade do feixe torna-se 0,953 I_0. Finalmente, a reflexão na segunda interface vidro para ar será

$$\frac{I_{r4}}{0{,}953 I_0} = \frac{(1{,}50-1{,}00)^2}{(1{,}50+1{,}00)^2} = 0{,}0400$$

$$I_{r4} = 0{,}038 I_0$$

A perda total na reflexão I_{rt} é:

$$I_{rt} = 0{,}040\ I_0 + 0{,}0035\ I_0 + 0{,}0035\ I_0 + 0{,}038\ I_0 = 0{,}085\ I_0$$

e

$$\frac{I_a}{I_0} = 0{,}085 \quad \text{ou} \quad 8{,}5\%$$

Ficará evidente, nos próximos capítulos, que perdas como a mostrada no Exemplo 6-2 são de considerável importância em vários instrumentos ópticos.

Perdas por reflexão em superfícies de vidro polido ou quartzo aumentam muito pouco com o ângulo do feixe incidente, até cerca de 60 graus. Abaixo desse ângulo, entretanto, a porcentagem da radiação que é refletida cresce rapidamente e aproxima-se de 100% a 90 graus, ou em incidência rasante.

6B-10 Espalhamento da Radiação

Como observado anteriormente, a transmissão da radiação através da matéria pode ser descrita como uma retenção momentânea da energia da radiação pelos átomos, íons ou moléculas, seguida pela reemissão da radiação em todas as direções, quando as partículas retornam ao seu estado inicial. Com partículas atômicas ou moleculares que são pequenas, relativamente ao comprimento de onda da radiação, a interferência destrutiva remove a maior parte, mas não toda, da radiação reemitida, exceto a radiação que propaga na mesma direção do feixe; o caminho do feixe aparenta não ter sido alterado em conseqüência da interação. A observação cuidadosa, entretanto, revela que uma pequena fração da radiação é transmitida em todos os ângulos e que a intensidade dessa *radiação espalhada* cresce com o tamanho da partícula.

Espalhamento Rayleigh

O espalhamento por moléculas ou agregados de moléculas com dimensões significativamente menores que o comprimento de onda da radiação é chamado de *espalhamento Rayleigh*; sua intensidade é proporcional ao inverso da quarta potência do comprimento de onda, às dimensões das partículas espalhadoras e ao quadrado da polarizabilidade das partículas. Uma manifestação do espalhamento Rayleigh observado diariamente, é a cor azul do céu, que resulta do maior espalhamento dos menores comprimentos de onda do espectro visível.

Espalhamento por Moléculas Grandes

Com partículas de dimensões dos colóides, o espalhamento é suficientemente intenso para ser visto a olho nu (*efeito Tyndall*). Medidas da radiação espalhada são usadas para determinar o tamanho e a forma das partículas de moléculas poliméricas e coloidais.

Espalhamento Raman

O efeito de espalhamento Raman difere dos espalhamentos mais comuns porque a radiação espalhada sofre variações quantizadas da freqüência. Essas variações resultam de transições entre níveis de energia vibracionais que ocorrem nas moléculas em conseqüência do processo de polarização. A espectroscopia Raman será discutida no Capítulo 18.

6B-11 Polarização da Radiação

Usualmente a radiação consiste de um feixe de ondas eletromagnéticas no qual as vibrações estão igualmente distribuídas no meio de um número enorme de planos centrados ao longo do caminho do feixe. Em uma visão frontal ao caminho, um feixe de radiação monocromática pode ser considerado como um conjunto infinito de vetores elétricos que flutuam em comprimento desde zero até uma amplitude máxima *A*. A Figura 6-11b mostra uma vista frontal do feixe desses vetores, em vários instantes, durante a passagem de uma onda de radiação monocromática através de um ponto fixo no espaço.

A Figura 6-12a mostra uma pequena parte dos vetores desenhados na Figura 6-11b no instante que a onda está no seu máximo. Os vetores em qualquer plano, por exemplo *XY*, como mostrado na Figura 6-12a, podem ser decompostos em dois componentes mutuamente perpendiculares *AB* e *CD*, como mostrado na Figura 6-12b. Se os dois componentes para todos os planos mostrados na Figura 6-12a forem combinados, a resultante terá a aparência mostrada na Figura 6-12c. A remoção de um dos dois planos de vibração resultantes na Figura 6-12c produz um feixe que é *plano-polarizado*. O vetor elétrico resultante de um feixe plano-polarizado ocupará um único plano no espaço. A Figura 6-11c mostra uma vista frontal ao feixe de radiação plano-polarizada em vários intervalos de tempo.

Radiação eletromagnética plano-polarizada é produzida por algumas fontes de energia radiante. Por exemplo, ondas de rádio emanando de uma antena e as microondas produzidas por um tubo klystron são ambas plano-polarizadas. A radiação visível e ultravioleta resultantes da relaxação de

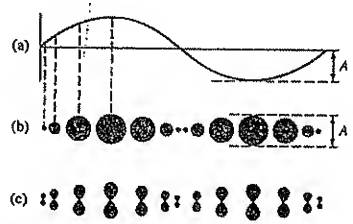


Figura 6-11 Radiação não-polarizada e plano-polarizada: (a) vista da seção transversal de um feixe de radiação monocromática, (b) vistas frontais sucessivas do feixe de radiação em (a) se esta for não-polarizada, (c) vistas frontais sucessivas ao feixe de radiação em (a) se esta for plano-polarizada no eixo vertical.

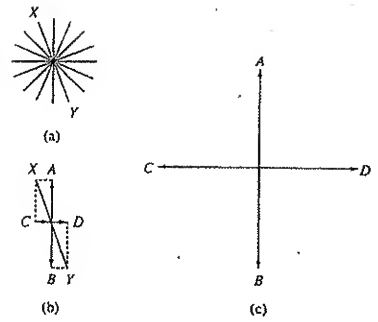


Figura 6-12 (a) Alguns dos vetores campo elétrico de um feixe propagando-se perpendicularmente à página. (b) A decomposição de um vetor no plano *XY* em dois componentes mutuamente perpendiculares. (c) A resultante quando todos os vetores foram decompostos (sem escala).

um único átomo ou molécula excitados também é polarizada, mas um feixe de radiação de tais fontes não é polarizado uma vez que é constituído de um número enorme de trens de ondas individuais produzidos por um igual número de eventos atômicos ou moleculares. O plano de polarização dessas ondas individuais é aleatório e, dessa forma, suas polarizações individuais desaparecem.

A radiação polarizada ultravioleta e visível é produzida pela passagem da radiação através de meios que seletivamente absorvem, refletem ou refratam a radiação que vibra em um único plano.

6C PROPRIEDADES MECÂNICO-QUÂNTICAS DA RADIAÇÃO

Quando a radiação eletromagnética é emitida ou absorvida, ocorre uma transferência permanente de energia no objeto emissor ou no meio absorvente. Para descrever esse fenômeno, é necessário entender a radiação eletromagnética não como uma coleção de ondas mas sim como uma corrente de partículas discretas chamadas *fótons* ou *quanta*. A necessidade de um modelo de partícula para a radiação surge como conseqüência da descoberta do efeito fotoelétrico no final do século dezenove.

6C-1 O Efeito Fotoelétrico

A primeira observação do efeito fotoelétrico foi feita em 1887 por Heinrich Hertz, que relatou que uma centelha saltava mais rapidamente entre duas esferas carregadas quando suas superfícies eram iluminadas. No período decorrido entre a primeira observação do efeito e a sua explicação teórica feita por Einstein em 1905, muitos estudos importantes do efeito fotoelétrico foram realizados empregando-

Biblioteca Central/UEPB

se um dispositivo que conhecemos hoje como fototubo a vácuo. A explicação de Einstein para o efeito fotoelétrico foi ao mesmo tempo simples e elegante, mas muito a frente do seu tempo, de forma que não foi universalmente aceita até 1916, quando os estudos sistemáticos de Millikan confirmaram as conclusões teóricas de Einstein em todos os seus detalhes.

A Figura 6-13 mostra um esquema de um circuito de um fototubo similar àquele usado por Millikan para estudar o efeito fotoelétrico. A superfície de um grande *fotocátodo* do lado esquerdo é normalmente recoberta com um metal alcalino ou um de seus compostos, embora outros metais possam ser usados. Quando uma radiação monocromática incide sobre o fotocátodo, elétrons de sua superfície são emitidos com energias cinéticas situadas em uma determinada faixa. Contanto que a voltagem V aplicada entre o ânodo e o cátodo seja positiva, os elétrons são transportados da esquerda para a direita através do fototubo para produzir uma corrente I no circuito. Quando a voltagem através do fototubo é ajustada para que o ânodo seja ligeiramente negativo com respeito ao cátodo, os fotoelétrons são repelidos pelo ânodo e a fotocorrente decresce como esperado. Neste ponto do experimento, entretanto, alguns dos elétrons têm energia cinética suficiente para sobrepassar o potencial negativo aplicado ao ânodo, e uma corrente ainda é observada.

Esse experimento pode ser repetido com fototubos nos quais os fotocátodos são recobertos com diferentes materiais. Em cada experimento, a fotocorrente é medida como uma função da voltagem aplicada e a voltagem V_0, na qual a fotocorrente torna-se precisamente igual a zero, é obtida. A voltagem negativa na qual a fotocorrente é zero é chamada de *potencial de corte* ou *potencial frenador*. Ela corresponde ao potencial no qual os elétrons mais energéticos do cátodo são repelidos pelo ânodo. Se multiplicarmos o potencial de corte pela carga do elétron, $e = -1{,}60 \times 10^{-19}$ coulombs, teremos a medida da energia cinética, em joules, dos elétrons *mais energéticos* emitidos. Quando esse experimento é repetido para várias freqüências da luz monocromática, os seguintes resultados são observados:

1. Quando luz de freqüência constante é focalizada no ânodo com baixo potencial negativo aplicado, a fotocorrente é diretamente proporcional à intensidade da radiação incidente.
2. A magnitude do potencial de corte depende da freqüência da radiação que incide no fotocátodo.
3. O potencial de corte depende da composição química da cobertura do fotocátodo.
4. O potencial de corte é *independente da intensidade da radiação incidente*.

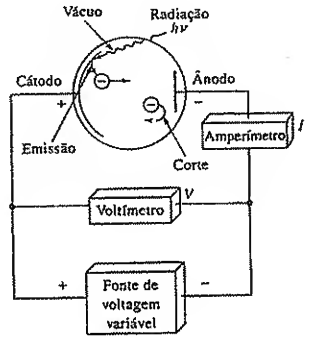


Figura 6-13 Dispositivo para estudo do efeito fotoelétrico.

Essas observações sugerem que a radiação eletromagnética é uma forma de energia que libera elétrons de uma superfície metálica e fornece a esses elétrons energia cinética suficiente para que eles viajem para o eletrodo carregado negativamente. Além disso, o número de fotoelétrons liberados é proporcional à intensidade do feixe incidente.

Os resultados desses experimentos são mostrados na Figura 6-14, na qual a energia cinética máxima, ou energia de corte eV_0, do fotoelétron é colocada em gráfico contra a freqüência para superfícies do fotocátodo recobertas com potássio, sódio e cobre. Outras superfícies fornecem gráficos com inclinações idênticas, h, mas com interceptos diferentes, ω. Os gráficos na Figura 6-14 são descritos pela equação

$$eV_0 = h\nu + \omega \qquad (6\text{-}16)$$

Nessa equação, a inclinação h é a constante de Planck, que é igual a $6{,}6254 \times 10^{-34}$ joule segundo, e o intercepto ω é a *função trabalho*, uma constante que é característica da superfície do material. Aproximadamente uma década antes do trabalho de Millikan que levou ao desenvolvimento da Equação 6-16, Einstein tinha proposto uma relação entre a freqüência da luz ν e a energia E como mostrado na sua, agora famosa, equação

$$E = h\nu \qquad (6\text{-}17)$$

Substituindo a equação de Einsten na Equação 6-16 e rearranjando, obtemos:

$$E = h\nu = eV_0 + \omega \qquad (6\text{-}18)$$

Essa equação mostra que a energia de um fóton incidente é igual à energia cinética do fotoelétron ejetado mais a energia requerida para ejetar o fotoelétron da superfície irradiada.

O efeito fotoelétrico não pode ser explicado por um modelo de ondas mas, em vez disso, requer um modelo quântico no qual a radiação é vista como um fluxo de pacotes de energia discretos, ou fótons. Por exemplo, os cálculos indicam que nenhum elétron poderia adquirir energia suficiente para ejeção se a radiação incidente na superfície estivesse uniformemente distribuída sobre toda a face do eletrodo como ocorre em um modelo ondulatório; nenhum elétron poderia acumular de forma tão rápida energia suficiente para gerar as correntes observadas quase que instantâneamente. Assim, é necessário assumir que a energia não está uniformemente distribuída sobre toda a frente de onda mas sim está concentrada em pacotes de energia.

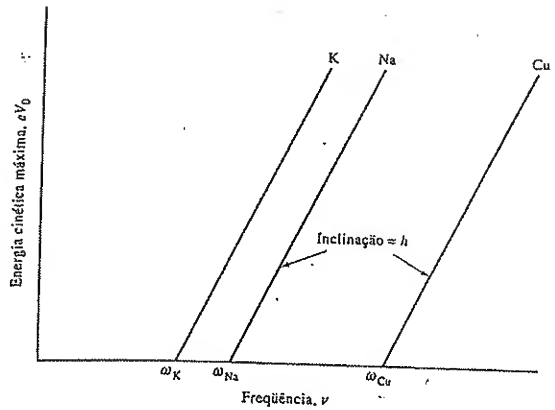


Figura 6-14 Energia cinética máxima dos fotoelétrons emitidos a partir de três superfícies metálicas em função da freqüência da radiação.

A Equação 6-18 pode ser expressa em termos de comprimento de onda pela substituição da Equação 6-2, isto é,

$$E = h\frac{c}{\lambda} = eV_0 - \omega \tag{6-19}$$

Observe que, apesar da energia do fóton ser diretamente proporcional à freqüência, é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

EXEMPLO 6-3

Calcule a energia de **(a)** um fóton de raios X de 5,3 Å e **(b)** um fóton de radiação visível de 530 nm.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

(a) $$E = \frac{(6{,}63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})\times(3{,}00\times10^{8}\,\text{m/s})}{5{,}30\,\text{Å}\times(10^{-10}\,\text{m/Å})}$$

$$= 3{,}75\times10^{-16}\,\text{J}$$

A energia da radiação na região dos raios X é expressa comumente em elétron-volts, a energia adquirida por um elétron que foi acelerado por um potencial de um volt. Na tabela de conversão da contracapa deste livro, vemos que $1\,\text{J} = 6{,}24\times10^{18}\,\text{eV}$.

$$E = 3{,}75\times10^{-16}\,\text{J}\times(6{,}24\times10^{18}\,\text{eV/J}) = 2{,}34\times10^{3}\,\text{eV}$$

(b) $$E = \frac{(6{,}63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})\times(3{,}00\times10^{8}\,\text{m/s})}{5{,}30\,\text{nm}\times(10^{-9}\,\text{m/nm})}$$

$$= 3{,}75\times10^{-19}\,\text{J}$$

A energia da radiação na região visível é sempre expressa em kJ/mol em vez de kJ/fóton para auxiliar a discussão das relações entre energia dos fótons absorvidos e a energia das ligações químicas.

$$E = 3{,}75\times10^{-19}\,\frac{\text{J}}{\text{fóton}}\times\frac{(6{,}02\times10^{23}\,\text{fótons})}{\text{mol}}\times10^{-3}\,\frac{\text{kJ}}{\text{J}}$$

$$= 226\,\text{kJ/mol}$$

6C-2 Estados Energéticos das Espécie Químicas

A teoria quântica foi primeiramente proposta em 1900 por Max Planck, um físico alemão, para explicar as propriedades da radiação emitida por corpos aquecidos. A teoria foi posteriormente estendida para racionalizar outros tipos de processos de emissão e absorção. A teoria quântica inclui dois postulados importantes:

1. Átomos, íons e moléculas podem existir somente em certos estados discretos, caracterizados por quantidades definidas de energia. Quando uma espécie altera seu estado, absorve ou emite uma quantidade de energia *exatamente* igual à diferença de energia entre os estados.
2. Quando átomos, íons ou moléculas absorvem ou emitem radiação ao efetuar uma transição de um estado de energia para outro, a radiação de freqüência ν ou de comprimento de onda λ está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados pela equação

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{6-20}$$

onde E_1 é a energia do estado mais alto e E_0 é a energia do estado mais baixo. Os termos c e h são a velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente.

Para átomos ou íons no estado elementar, a energia de um dado estado provém do movimento dos elétrons em torno do núcleo positivamente carregado. Como conseqüência, os vários estados energéticos são chamados de *estados eletrônicos*. Além de apresentarem estados eletrônicos, as moléculas também apresentam *estados vibracionais* quantizados que estão associados à energia das vibrações interatômicas e *estados rotacionais* quantizados que provêm da rotação das moléculas em torno de seus centros de gravidade.

O estado de menor energia de um átomo ou molécula é o *estado fundamental*. Os estados de energia mais altos são os *estados excitados*. Geralmente, à temperatura ambiente, as espécies químicas estão em seus estados fundamentais.

6C-3 Emissão de Radiação

A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons. A excitação pode ser produzida por uma grande variedade de formas, incluindo (1) bombardeamento com elétrons, ou outra partícula elementar, que geralmente leva à emissão de radiação X; (2) exposição a uma corrente elétrica ca, uma centelha ou ao calor de uma chama, um arco ou um forno, que produz radiação ultravioleta visível ou infravermelha; (3) irradiação com um feixe de radiação eletromagnética, com produção de radiação fluorescente; uma reação química exotérmica que produz quimiluminescência.

A radiação de uma fonte excitada é convenientemente caracterizada por meio do *espectro de emissão*, que normalmente toma a forma de um gráfico de potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou freqüência. A Figura 6-15 ilustra um espectro de emissão típico, que foi obtido pela aspiração de uma solução de salmoura em uma chama oxihidrogênica. Três tipos de espectros são evidentes na figura: *linhas*, *bandas* e *contínuo*. O espectro de linhas é composto por uma série de picos estreitos e bem-definidos gerados pela excitação de átomos individuais. O espectro de bandas consiste de muitos grupos de linhas tão próximas que não são completamente resolvidas. A fonte destas bandas são pequenas moléculas ou radicais. Finalmente, a porção contínua do espectro é responsável pelo aumento da radiação de fundo que ocorre acima de 350 nm. Os espectros de linha são superpostos a este contínuo. A descrição da origem do contínuo está na página 131.

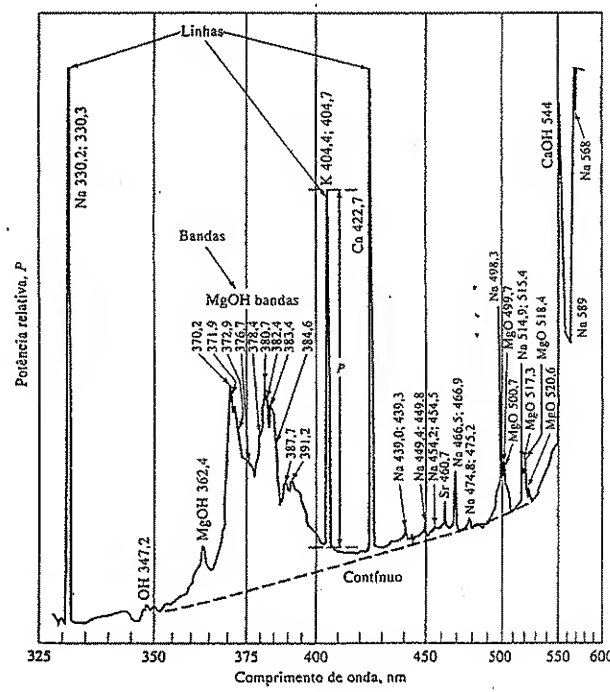


Figura 6-15 Espectro de emissão de uma solução salina obtido com uma chama oxihidrogênica (O_2+H_2) *(F. Hermann and C. T. J. Alkemade,* Chemical Analysis by Flame Photometry, *2a. ed., p. 484. New York: Interscience, 1963; com permissão)*

A Figura 6-16 é um espectro de emissão de raios X, produzido por uma amostra de molibdênio, bombardeada por um feixe de elétrons energéticos. Observe que, na Figura 6-16, existe também a superposição do espectro de linhas com um contínuo. A origem deste contínuo está descrita na Seção 12A-1.

Espectro de Linhas

Os espectros de linhas nas regiões visível e ultravioleta são produzidos quando espécies irradiantes são partículas atômicas individuais que estão bem separadas, em fase gasosa. As partículas individuais no gás comportam-se independentemente uma das outras, e o espectro consiste de uma série de linhas estreitas com larguras de cerca de 10^{-4} Å. Na Figura 6-15, estão identificadas linhas para sódio, potássio, estrôncio e cálcio na fase gasosa.

O diagrama de níveis de energia na Figura 6-17a mostra a fonte de duas das linhas de um espectro de emissão típico para um elemento. A linha horizontal E_0 corresponde ao estado de energia mais baixo de um átomo, ou estado fundamental. As linhas horizontais chamadas E_1 e E_2 são dois níveis de energia eletrônica mais altos das espécies. Por exemplo, o único elétron mais externo no estado fundamental do átomo de sódio está localizado no orbital $3s$. O nível de energia E_1 representa então a energia do átomo quando este elétron foi promovido para o estado $3p$ pela absorção de energia térmica, elétrica ou radiante. A promoção está indicada pela flecha ondulada menor, à esquerda da Figura 6-17a. Após, talvez, 10^{-8} s, o átomo retorna ao estado fundamental, emitindo um fóton cuja freqüência e comprimento de onda são dados pela Equação 6-20

$$\nu_1 = (E_1 - E_0)/h$$
$$\lambda_1 = hc/(E_1 - E_0)$$

Esse processo de emissão está ilustrado pelas setas retas do lado direito da Figura 6-17a.

Para o átomo de sódio, E_2 na Figura 6-17a corresponde ao estado mais energético $4p$, a radiação emitida resultante λ_2 aparece a um comprimento de onda menor, ou a uma freqüência maior. A linha em torno de 330 nm na Figura 6-15 é resultado dessa transição; a transição $3p$ para $3s$ produz a linha próxima a 590 nm.

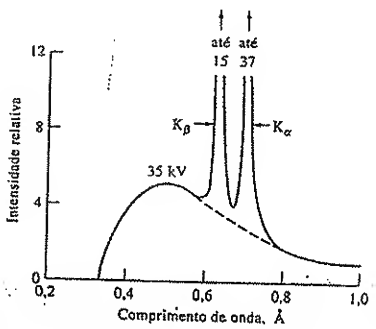


Figura 6-16 Espectro de emissão de raios X do molibdênio metálico.

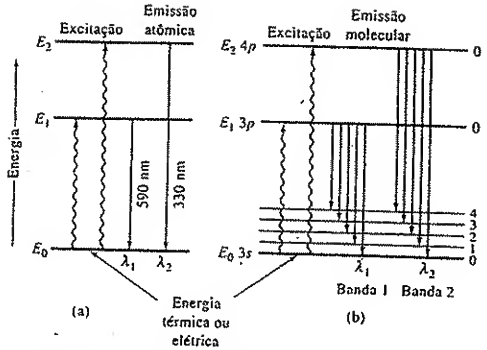


Figura 6-17 Diagrama de níveis de energia para (a) um átomo de sódio, mostrando a origem do espectro de linhas; e (b) para uma molécula simples, mostrando a origem de uma banda no espectro.

As linhas do espectro de raios X são também produzidas por transições eletrônicas. Neste caso, entretanto, os elétrons envolvidos são aqueles dos orbitais mais internos. Assim, em contraste com as emissões ultravioleta e visível, o espectro de raios X para um elemento é independente de seu ambiente. Por exemplo, o espectro de emissão para o molibdênio é o mesmo independentemente da amostra excitada ser o molibdênio metálico, o sulfeto de molibdênio sólido, o hexafluoreto de molibdênio gasoso ou uma solução aquosa de um complexo aniônico do metal.

Espectro de Bandas

O espectro de bandas é freqüentemente encontrado quando radicais gasosos ou pequenas moléculas estão presentes nas fontes espectrais. Por exemplo, na Figura 6-15, as bandas indicadas como OH, MgOH e MgO consistem de uma série de linhas próximas e que não são completamente resolvidas pelo instrumento usado para obter o espectro. As bandas são provenientes de numerosos níveis vibracionais quantizados que se superpõem aos níveis de energia eletrônica do estado fundamental de uma molécula.

A Figura 6-17b é um diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula e mostra seu estado fundamental E_0 e dois de seus vários estados eletrônicos excitados, E_1 e E_2. Alguns dos muitos níveis vibracionais associados com o estado fundamental também são mostrados. Os estados vibracionais associados com os dois estados excitados foram omitidos porque o tempo de vida de um estado excitado vibracional é muito curto se comparado com o de um estado eletrônico excitado (cerca de 10^{-15} contra 10^{-8} s). Uma conseqüência dessa enorme diferença de tempo de vida é que, quando um elétron é excitado para um nível vibracional mais alto de um estado eletrônico, a relaxação para o nível vibracional mais baixo desse estado ocorre antes que a transição eletrônica para o estado fundamental possa ocorrer. Por essa razão, a radiação produzida pela excitação elétrica ou térmica de espécies poliatômicas quase sempre resulta de uma transição *do nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado* para um dos muitos níveis vibracionais do estado fundamental.

O mecanismo pelo qual uma espécie excitada vibracionalmente relaxa para o estado eletrônico mais próximo envolve a transferência de seu excesso de energia para outros átomos do sistema através de uma série de colisões. Como relatado, esse processo ocorre com enorme velocidade. A relaxação de um estado eletrônico para outro pode ocorrer também por transferência de energia colisional, mas a velocidade desse processo é mais lenta, de forma que a relaxação pela liberação de fótons é favorecida.

O diagrama de níveis de energia da Figura 6-17b ilustra o mecanismo pelo qual duas bandas de radiação, que consistem de cinco linhas pouco espaçadas, são emitidas por uma molécula excitada por energia térmica ou elétrica. Para uma molécula real, o número de linhas individuais é muito maior porque, além dos numerosos estados vibracionais, uma grande quantidade de estados rotacionais poderia estar a eles superposta. As diferenças de energia entre os níveis rotacionais é talvez uma ordem de grandeza menor que a dos estados vibracionais. Assim, a banda de uma molécula real deveria ser composta de muito mais linhas que as que mostramos na Figura 6-17b, e essas linhas deveriam estar muito mais próximas.

Espectro Contínuo

Como mostrado na Figura 6-18, um espectro contínuo verdadeiro é produzido quando sólidos são aquecidos até a incandescência. Essa classe de radiação térmica, que é chamada de *radiação do corpo negro*, é característica da temperatura da superfície emissora, e não do material que compõe esta superfície. A radiação do corpo negro é produzida por inumeráveis oscilações de átomos e moléculas, no estado sólido, excitados por energia térmica. Observe que os picos de energia na Figura 6-18 se deslocam para comprimentos de onda menores com o aumento da temperatura. Fica claro que são necessárias temperaturas muito altas para que uma fonte termicamente excitada emita uma fração considerável de sua energia como radiação ultravioleta.

Como observado anteriormente, parte da radiação contínua de fundo exibida no espectro de chama, mostrado na Figura 6-15, é provavelmente emissão térmica das partículas incandescentes na chama. Observe que essa radiação de fundo diminui rapidamente quando se aproxima da região ultravioleta.

Sólidos aquecidos são fontes importantes de radiação infravermelha, visível e ultravioleta de comprimento de onda mais longo nos instrumentos analíticos.

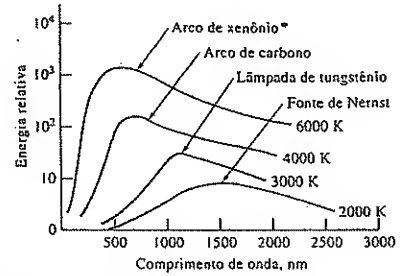


Figura 6-18 Curvas da radiação do corpo negro.

6C-4 Absorção da Radiação

Quando a radiação atravessa uma camada de um sólido, líquido ou gás, algumas freqüências são seletivamente removidas pela *absorção*, um processo no qual a energia eletromagnética é transferida para átomos, íons ou moléculas que compõem a amostra. A absorção promove essas partículas de seu estado normal à temperatura ambiente, ou estado fundamental, para um ou mais estados excitados de maior energia.

De acordo com a teoria quântica, átomos, íons ou moléculas têm somente um número limitado de níveis de energia discretos. Para que a absorção da radiação ocorra, a energia do fóton de excitação deve ser *exatamente* igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado da amostra absorvedora. Uma vez que essa diferença de energia é única para cada espécie, um estudo das freqüências da radiação absorvida fornece um meio de caracterizar os constituintes de uma amostra de matéria. Para isso, determina-se experimentalmente um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda, ou da freqüência (*absorbância* é uma medida do decréscimo na potência radiante, definida na Equação 6-32 na Seção 6D-2). Um espectro de absorção típico é mostrado na Figura 6-19.

O exame dos quatro gráficos da Figura 6-19 revela que o espectro de absorção varia muito na sua aparência: alguns são constituídos por numerosos picos estreitos, enquanto outros consistem de curvas contínuas e largas. Em geral, a natureza de um espectro é influenciada por variáveis, tais como complexidade, estado físico e vizinhanças da espécie absorvedora. Mais significativo, entretanto, são as diferenças entre os espectros de absorção para moléculas e para átomos.

Absorção Atômica

A passagem de radiação visível ou ultravioleta policromática através de um meio constituído de partículas monoatômicas, como mercúrio ou sódio gasosos, provoca a absorção de algumas freqüências bem-definidas (veja a Figura 6-19). A relativa simplicidade desses espectros é devido ao peque-

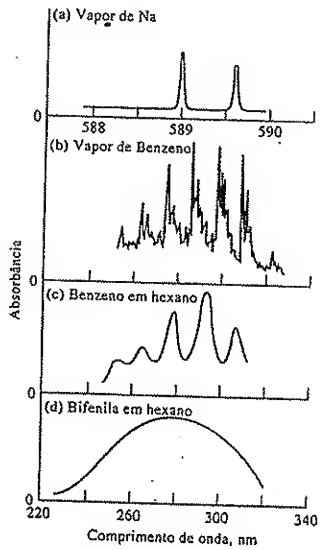


Figura 6-19 Alguns espectros de absorção típicos.

no número de estados de energia possíveis para as partículas absorvedoras A excitação pode ocorrer somente em um processo eletrônico, no qual um ou mais elétrons dos átomos são levados para níveis de energia mais altos. Por exemplo, o vapor de sódio exibe dois picos de absorção estreitos e próximos na região do amarelo no espectro visível (589,0 e 589,6 nm), que são o resultado da excitação do elétron 3*s* para dois estados 3*p* que diferem somente ligeiramente em energia. Também são observadas várias outras linhas estreitas de absorção, que correspondem a outras transições eletrônicas permitidas. Por exemplo, um pico no ultravioleta em torno de 285 nm é resultado de uma excitação do elétron 3*s* do sódio para o estado excitado 5*p*, um processo que requer energia maior do que para a excitação para o estado 3*p* (na verdade, o pico a 285 nm é também um dublete; a diferença de energia entre os dois picos é tão pequena que os instrumentos não conseguem resolvê-la).

As radiações visível e ultravioleta têm energia suficiente para provocar as transições somente dos elétrons da camada mais externa, ou dos elétrons de ligação. Por outro lado, as freqüências dos raios X são muitas ordens de grandeza mais energéticas (veja o Exemplo 6-3) e são capazes de interagir com os elétrons mais próximos do núcleo dos átomos. Os picos de absorção que correspondem às transições eletrônicas desses elétrons mais internos são observadas na região dos raios X.

Absorção Molecular

Os espectros de absorção para moléculas poliatômicas, particularmente no estado condensado, são consideravelmente mais complexos que os espectros atômicos porque o número de estados de energia das moléculas é geralmente enorme quando comparado com o número de estados de energia para os átomos isolados. A energia E, associada às bandas de uma molécula, é constituída de três componentes. Isto é,

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \qquad (6\text{-}21)$$

onde $E_{\text{eletrônica}}$ descreve a energia eletrônica da molécula que provém dos estados de energia de muitos elétrons de ligação. O segundo termo à direita refere-se ao total da energia associada a uma quantidade massiva de vibrações interatômicas que estão presentes nas espécies moleculares. Geralmente, uma molécula apresenta um número muito maior de níveis de energia vibracional quantizada do que níveis eletrônicos. Finalmente, $E_{\text{rotacional}}$ é a energia resultante de vários movimentos rotacionais na molécula, novamente o número de estados rotacionais é muito maior que o de estados vibracionais. Então, para cada estado de energia eletrônica de uma molécula, normalmente existem muitos estados vibracionais possíveis; e, para cada um dos estados vibracionais, são possíveis numerosos estados rotacionais. Como conseqüência, o número de níveis de energia possível para uma molécula é, normalmente, várias ordens de grandeza maior que o número de níveis de energia possível para uma partícula atômica.

A Figura 6-20 é uma representação gráfica dos níveis de energia associados a alguns dos numerosos estados vibracionais de uma molécula. A linha espessa indicada como E_0 representa o nível de energia da molécula no seu estado fundamental (seu estado de menor energia eletrônica); as linhas indicadas como E_1 e E_2 representam as energias de dois estados eletrônicos excitados. Vários dos muitos níveis de energia vibracionais ($e_0, e_1, \ldots, e_n$) estão mostrados para cada um destes estados eletrônicos.

Como pode ser visto na Figura 6-20, para um dado estado eletrônico, a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado eletronicamente excitado é grande em relação às diferenças de energia entre níveis vibracionais (normalmente os dois diferem por um fator de 10 a 100).

As setas na Figura 6-20a indicam algumas das transições que resultam da absorção da radiação. A radiação visível provoca a excitação de um elétron de E_0 para qualquer um dos n níveis vibracionais associados a E_1 (somente cinco dos n níveis vibracionais são mostrados na Figura 6-20). As freqüências de absorção potenciais são as dadas por n equações, com a forma

$$n_i = \frac{1}{h}(E_1 + e_i' - E_0) \qquad (6\text{-}22)$$

onde $i = 1, 2, 3 \ldots, n$.

Similarmente, se um segundo estado eletrônico tem m níveis vibracionais (quatro dos quais são mostrados), as freqüências de absorção potenciais para a radiação ultravioleta são as dadas pelas m equações na forma

$$n_i = \frac{1}{h}\left(E_2 + e_i'' - E_0\right) \qquad (6\text{-}23)$$

onde $i = 1, 2, 3 \ldots, m$.

Finalmente, como mostra a Figura 6-20a, a radiação menos energética, infravermelho próximo e médio, somente pode provocar transições entre k níveis vibracionais do estado fundamental. Então, as k freqüências de absorção potenciais são dadas por k equações, que podem ser formuladas como

$$\nu_i = \frac{1}{h}(e_i - e_n) \qquad (6\text{-}24)$$

onde $i = 1, 2, 3 \ldots, k$.

Embora não apareçam na Figura 6-20, muitos níveis de energia rotacionais estão associados a cada nível vibracional. A diferença de energia entre os níveis de energia rotacionais é pequena relativamente às diferenças de energia entre os níveis vibracionais. As transições entre um estado fundamental e um excitado são atingidas por radiação com comprimento de onda rotacional no intervalo de 0,01 a 1 cm, que inclui as radiações de microondas e infravermelho distante.

Diferentemente do espectro de absorção atômica, que consiste de uma série de linhas estreitas e bem-definidas, o espectro molecular nas regiões visível e ultravioleta são normalmente caracterizadas por regiões de absorção que sempre abrangem um intervalo substancial de comprimentos de onda (veja a Figura 6-19b,c). A absorção molecular também envolve transições eletrônicas. Entretanto, como mostrado pelas Equações 6-23 e 6-24, muitas linhas de absorção muito próximas estarão associadas a cada transição eletrônica, devido à existência de numerosos estados vibracionais. Além disso, como foi mencionado, muitos níveis de energia rotacionais estão associados a cada estado vibracional. Como conseqüência, o espectro para uma molécula normalmente consiste de uma série de linhas de absorção muito próximas que constituem uma *banda de absorção*, como as mostradas para o vapor de benzeno na Figura 6-19b. A menos que um instrumento de alta resolução seja empregado, os picos individuais não podem ser detectados, e o espectro terá a aparência de picos alisados e largos como os mostrados na Figura 6-19c. Finalmente, no estado condensado, e na presença de moléculas de solvente, as linhas individuais tendem a alargar-se ainda mais de forma a produzir um *espectro contínuo*, como está mostrado na Figura 6-19d. Os efeitos do solvente serão considerados nos próximos capítulos.

A absorção vibracional pura é observada na região do infravermelho, onde a energia da radiação é insuficiente para provocar transições eletrônicas. Esse espectro exibe picos de absorção estreitos e próximos, que são resultantes de

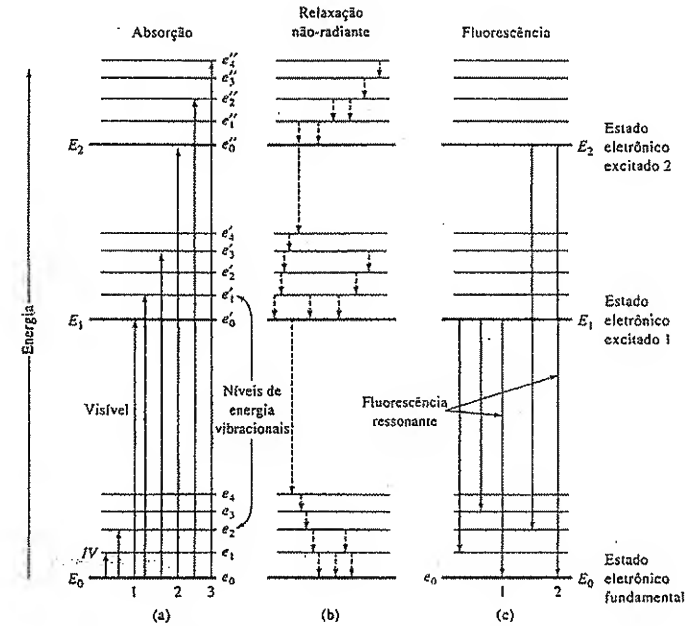


Figura 6-20 Diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula orgânica fluorescente.

transições entre os diferentes níveis quânticos vibracionais (veja as transições indicadas como *IV* na parte inferior da Figura 6-20a). Variações nos níveis rotacionais podem dar origem a uma série de picos para cada estado vibracional; porém, em amostras líquidas e sólidas, a rotação geralmente é impedida, de forma que essas pequenas diferenças de energia normalmente não são detectadas. Entretanto, espectros rotacionais puros para gases podem ser observados na região de microondas.

Absorção Induzida por um Campo Magnético

Quando elétrons ou núcleos de certos elementos são submetidos a um campo magnético forte, níveis de energia quantizados adicionais podem ser observados como conseqüência das propriedades magnéticas dessas partículas elementares. As diferenças de energia entre dois estados induzidos são pequenas, e as transições entre os estados são obtidas somente pela absorção de radiações de comprimentos de onda longos (ou baixa freqüência). As ondas de rádio no intervalo de 30 a 500 MHz (λ = 1.000 a 60 cm) geralmente afetam os núcleos; enquanto que, para os elétrons, as microondas com freqüência em torno de 9.500 MHz (λ = 3 cm) são absorvidas. A absorção pelos núcleos ou por elétrons em campos magnéticos é estudada por técnicas de *ressonância magnética nuclear* (RMN) e *ressonância de spin eletrônico* (RSE), respectivamente; os métodos de ressonância magnética nuclear serão considerados no Capítulo 19.

6C-5 Processos de Relaxação

O tempo de vida de um átomo ou molécula excitado por absorção de radiação é normalmente breve porque existem muitos *processos de relaxação* que permitem seu retorno ao estado fundamental.

Relaxação Não-Radiante

Como mostrado na Figura 6-20b, a *relaxação não-radiante* envolve perda de energia em uma série de pequenas etapas, com a energia de excitação sendo convertida em energia cinética pela colisão com outras moléculas. Um aumento muito pequeno da temperatura do sistema é, então, obtido.

A relaxação, como mostrado na Figura 6-20c, pode também ocorrer pela emissão de radiação fluorescente. Outros processos de relaxação serão discutidos nos Capítulos 15, 18 e 19.

Relaxação Fluorescente e Fosforescente

Fluorescência e fosforescência são importantes processos analíticos de emissão, nos quais átomos ou moléculas são excitados por um feixe de radiação eletromagnética; então, a emissão radiante ocorre quando as espécies excitadas retornam ao estado fundamental. A fluorescência ocorre mais rapidamente que a fosforescência e geralmente se completa após 10^{-5} s a partir do instante da excitação. A emissão fosforescente acontece em períodos superiores a 10^{-5} s e pode permanecer ativa por minutos, ou mesmo horas, após a irradiação ter cessado. A fluorescência e a fosforescência são mais facilmente observáveis a um ângulo de 90 graus em relação ao feixe incidente.

A *fluorescência ressonante* descreve o processo no qual a radiação emitida é idêntica, em freqüência, à radiação empregada na excitação. As linhas numeradas como 1 e 2 nas Figuras 6-20a e 6-20c ilustram a fluorescência ressonante. Aqui, a espécie é excitada para o estado de energia E_1 ou E_2 pela radiação que tem uma energia $(E_1 - E_0)$ ou $(E_2 - E_0)$. Após um breve período, ocorre a emissão de radiação de idêntica energia, como mostrado na Figura 6-20c. A fluorescência ressonante é mais comumente produzida por *átomos* no estado gasoso, que não tem estados de energia vibracional superpostos aos níveis de energia eletrônicos.

A *fluorescência não-ressonante* é produzida pela irradiação de *moléculas* em solução ou no estado gasoso. Como mostrado na Figura 6-20a, a absorção da radiação promove as moléculas para qualquer um dos muitos níveis vibracionais associados a dois níveis eletrônicos excitados. Entretanto, os tempos de vida desses estados excitados vibracionais são somente da ordem de 10^{-15} s, o que é muito menor que os tempos de vida dos estados excitados eletrônicos (10^{-8} s). Por essa razão, na média, a relaxação vibracional ocorre antes da relaxação eletrônica. Em conseqüência, a energia da radiação emitida é menor que a da absorvida, a diferença é igual à energia de excitação vibracional. Por exemplo, para a absorção numerada como 3 na Figura 6-20a, a energia absorvida é igual a $(E_2 - E_0 + e_4'' - e_0'')$, enquanto que a energia da radiação fluorescente é novamente dada por $(E_2 - E_0)$. Assim, a radiação emitida tem uma freqüência menor, ou comprimento de onda maior, que a radiação que excitou a fluorescência. Esse deslocamento no comprimento de onda para freqüências mais baixas é, às vezes, chamado de *deslocamento de Stokes*. Tanto a radiação ressonante como a não-ressonante podem acompanhar a fluorescência de moléculas, embora a última tenda a predominar por causa do grande número de estados excitados vibracionais.

A fosforescência ocorre quando uma molécula excitada relaxa para um estado eletrônico metaestável (chamado *estado triplete*), que tem um tempo de vida médio em torno de 10^{-5} s. A natureza desse tipo de estado excitado é abordada no Capítulo 15.

6C-6 O Princípio da Incerteza

O *princípio da incerteza* foi proposto pela primeira vez em 1927 por Werner Heisenberg, que postulou que a natureza coloca limites sobre a precisão com que determinados pares de medidas físicas podem ser realizados. O princípio da incerteza, que tem implicações amplas importantes na análise instrumental, é facilmente derivado do princípio da superposição, que foi discutido na Seção 6B-4. As aplicações desse princípio poderão ser encontradas em muitos dos próximos capítulos que tratam dos métodos espectroscópicos.[5]

Suponhamos que desejemos determinar a freqüência ν_1 de um feixe de radiação monocromática por comparação com uma base de tempo padrão, que é um oscilador que produz feixes de luz com uma freqüência ν_2 conhecida precisamente. Para detectar e medir a diferença entre as freqüências conhecida e desconhecida, $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$, deixamos que os dois feixes interfiram entre si, como na Figura 6-5, e também determinamos o intervalo de tempo de um batimento (*A* até *B* na Figura 6-5). O tempo mínimo Δt requerido para fazer essa medida pode ser igual ou maior que o período de um batimento, o que, como mostrado na Figura 6-5, é igual a $1/\Delta\nu$. Portanto, o tempo mínimo para uma medida é dado por

$$\Delta t \geq 1/\Delta\nu$$

ou

$$\Delta t \Delta\nu \geq 1 \qquad (6\text{-}25)$$

Observe que, para determinar $\Delta\nu$ com incerteza zero, é requerido um tempo de medida infinito. Se a observação se estende sobre um período curto, a incerteza será grande.

Multiplicando ambos os lados da Equação 6-25 pela constante de Planck, obtemos:

$$\Delta t \cdot (h\Delta\nu) = h$$

Da Equação 6-17, torna-se claro que

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

e

$$\Delta t \cdot \Delta E = h \qquad (6\text{-}26)$$

A Equação 6-26 é uma das muitas maneiras de formulação do princípio da incerteza de Heisenberg. O significado em palavras desta equação é o que segue. Se a energia E de uma partícula ou sistema de partículas – fótons, elétrons, nêutrons ou prótons, por exemplo – for medida por um período de tempo Δt conhecido exatamente, então essa energia tem uma incerteza igual a no mínimo $h/\Delta t$. Dessa forma, a energia de uma partícula pode ser conhecida com zero de incerteza somente se for observada por um tempo infinito. Para períodos finitos, as medidas de energia nunca poderão ser mais precisas que $h/\Delta t$. As conseqüências práticas dessa limitação aparecerão em muitos dos capítulos posteriores.

[5] Um tratado geral sobre o princípio da incerteza, incluindo aplicações, é dado por L. S. Bartell, *J. Chem. Ed.*, 1985, 62, 192.

6D ASPECTOS QUANTITATIVOS DAS MEDIDAS ESPECTROQUÍMICAS

Como mostrado na Tabela 6-2, os métodos espectroquímicos classificam-se em quatro categorias principais. Todas as quatro necessitam da medida da *potência* radiante, P, que é a energia de um feixe de radiação que incide em uma determinada área por segundo. Nos instrumentos modernos, a potência radiante é determinada com um detector de radiação que converte a energia radiante em sinal elétrico S. Em geral, S é uma voltagem ou corrente que é idealmente proporcional à potência radiante. Isto é,

$$S = kP \qquad (6\text{-}27)$$

onde k é uma constante.

Muitos detectores exibem uma pequena resposta constante na ausência de radiação, que é conhecida como *corrente residual* ou *corrente de escuro*. Nestes casos, a resposta é descrita pela equação

$$S = kP + k_d \qquad (6\text{-}28)$$

onde k_d é a corrente residual, que geralmente é pequena e constante pelo menos por curtos períodos de tempo. Os instrumentos espectroquímicos normalmente estão equipados com um circuito de compensação que reduz k_d para zero sempre que uma medida é efetuada. A Equação 6-27 é aplicável a esses instrumentos.

6D-1 Métodos de Emissão, Luminescência e Espalhamento

Como mostrado na coluna 3 da Tabela 6-2, nos métodos de emissão, luminescência e espalhamento, a potência da radiação emitida por um analito após a excitação é normalmente proporcional à concentração c do analito ($P_e = kc$). Combinando esta equação com a Equação 6-28, obtêm-se:

$$S = k'c \qquad (6\text{-}29)$$

onde k' é uma constante que pode ser determinada excitando-se o analito presente em uma ou mais padrões de forma que este emita radiação e medindo-se S. Uma relação aná-

TABELA 6-2 Principais Classes de Métodos Espectroquímicos

Classe	Potência de Radiação Medida	Relações de Concentração	Tipos de Métodos
Emissão	Emitida, P_e	$P_e = kc$	Emissão atômica
Luminescência	Luminescência, P_l	$P_l = kc$	Fluorescência atômica e molecular, fosforescência e quimiluminescência
Espalhamento	Espalhada, P_{sc}	$P_{sc} = kc$	Espalhamento Raman, turbidimetria e nefelometria
Absorção	Incidente, P_0, e transmitida, P	$-\log \frac{P}{P_0} = kc$	Absorção atômica e molecular

loga também se aplica para os métodos de luminescência e espalhamento.

6D-2 Métodos de Absorção

Como mostrado na Tabela 6-2, os métodos quantitativos de absorção requerem duas medidas de potência: uma antes que um feixe passe através do meio que contém o analito (P_0) e outra depois (P). Dois termos que são largamente usados em espectrometria de absorção e estão relacionados com a razão entre P_0 e P são a *transmitância* e a *absorbância*.

Transmitância

A Figura 6-21 mostra um feixe paralelo de radiação antes e depois de atravessar um meio que tem espessura b cm e uma concentração c de uma espécie absorvente. Em conseqüência das interações entre fótons e átomos ou moléculas absorventes, a potência do feixe é atenuada de P_0 para P. A *transmitância* T do meio é então a fração da radiação transmitida através do meio:

$$T = \frac{P}{P_0} \qquad (6\text{-}30)$$

A transmitância freqüentemente está expressa como porcentagem ou

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \qquad (6\text{-}31)$$

Absorbância

A absorbância A de um meio é definida pela equação

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \qquad (6\text{-}32)$$

Observe que, em contraste com a transmitância, a absorbância de um meio cresce quando a atenuação do feixe torna-se maior.

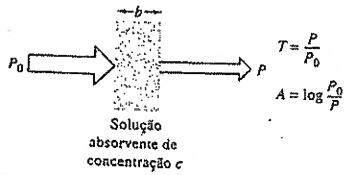


Figura 6-21 A atenuação do feixe de radiação por uma solução absorvente.

Lei de Beer

Para as radiações monocromáticas, a absorbância é diretamente proporcional ao comprimento do caminho b através do meio e à concentração c das espécies absorventes. Esta relação é dada por

$$A = abc \qquad (6\text{-}33)$$

onde a é uma constante de proporcionalidade, chamada de *absortividade*. A magnitude de a é claramente dependente das unidades usadas para b e c. Para soluções de uma espécie absorvente, b é dado em termos de centímetros e c em gramas por litro. A absortividade então terá como unidades $L\,g^{-1}\,cm^{-1}$.

Quando a concentração na Equação 6-32 está expressa em mols por litro e a largura da cela em centímetros, a absortividade é chamada *absortividade molar*, e é dada por um símbolo especial ϵ. Assim, quando b é considerado em centímetros e c em mols por litro,

$$A = \epsilon bc \qquad (6\text{-}34)$$

onde ϵ tem como unidade $L\,mol^{-1}\,cm^{-1}$.

As Equações 6-33 e 6-34 são expressões da *lei de Beer*, que servem como base para análises quantitativas, tanto para medidas por absorção atômica como molecular. Existem algumas limitações na aplicação da lei de Beer, que serão discutidas em detalhes na Seção 13B.

Medidas de Transmitância e de Absorbância

A Figura 6-22 mostra um esquema de um instrumento simples conhecido como fotômetro, usado para a medida da transmitância e absorbância de soluções aquosas usando um feixe de radiação visível filtrada. Neste instrumento, a radiação proveniente de um bulbo de tungstênio atravessa um vidro colorido que restringe a radiação a uma banda limitada de radiação contígua. O feixe atravessa então um diafragma variável que permite ajustes da potência da radiação que atinge a cela transparente que contém a amostra. Um obturador pode ser colocado na frente do diafragma para bloquear completamente o feixe. Com a abertura do obturador, a radiação incide em uma célula fotoelétrica que converte a energia radiante do feixe em uma corrente que é detectada e medida com um microamperímetro. A

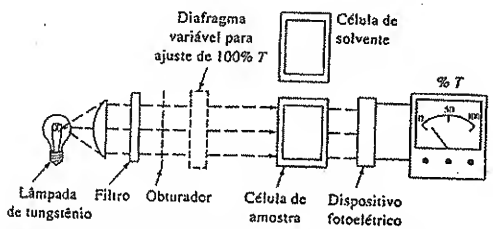


Figura 6-22 Fotômetro de feixe único para medidas de absorção na região visível.

saída do medidor S é descrita pela Equação 6-28. Observe que o medidor tem uma escala linear que se estende de 0 a 100.

Para este instrumento produzir uma leitura direta em porcentagem de transmitância, dois ajustes preliminares são feitos, nominalmente o *ajuste de 0% T*, ou ajuste da *corrente residual*, e o *ajuste de 100% T*. O ajuste de 0% T é feito com o detector bloqueado fechando-se o obturador mecânico. Qualquer corrente residual pequena no detector é anulada eletricamente até que a agulha do detector marque zero.

O ajuste de 100% T é feito com o obturador aberto e com a cela contendo somente solvente no caminho da luz. Normalmente, o solvente fica contido em uma cela que é o máximo possível idêntica à cela que contém a amostra. O ajuste de 100% T com esse instrumento envolve a variação da potência do feixe por meio do diafragma variável; em alguns instrumentos, o mesmo efeito é conseguido variando-se eletricamente a intensidade de radiação da fonte. A potência radiante que atinge o detector é variada até que o medidor leia exatamente 100. Efetivamente, esse procedimento ajusta P_0 na Equação 6-31 ao valor 100%. Quando o solvente é substituído pela cela que contém a amostra, a escala então indicará diretamente a porcentagem de transmitância, como mostrado na equação

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% = \frac{P}{\cancel{100\%}} \times \cancel{100\%} = P$$

Obviamente, uma escala de absorbância também pode ser inserida no mecanismo de medida. Como mostrado na Figura 6-23, essa escala não será linear a menos que a saída seja convertida em uma escala logarítmica por um *hardware* ou *software* apropriado.

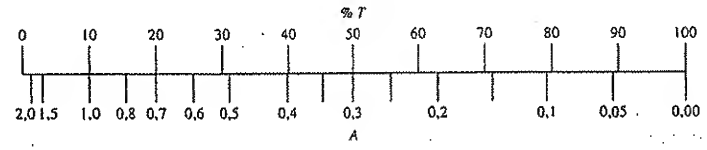


Figura 6-23 Escala de leitura para um fotômetro de baixo custo.

6E QUESTÕES E PROBLEMAS

6-1 Defina:

(a) radiação coerente
(b) dispersão de uma substância transparente
(c) dispersão anômala
(d) função trabalho de uma substância
(e) efeito fotoelétrico
(f) estado fundamental de uma molécula
(g) excitação eletrônica
(h) radiação de corpo negro
(i) fluorescência
(j) fosforescência
(k) fluorescência ressonante
(l) fóton
(m) absortividade
(n) número de onda
(o) relaxação
(p) deslocamento de Stokes

6-2 Calcule a freqüência em hertz, a energia em joules e a energia em elétron-volts de um fóton de raios X que tem comprimento de onda de 2,70Å.

6-3 Calcule a freqüência em hertz, o número de onda, a energia em joules e a energia em kJ/mol associado à banda de absorção vibracional de 5,715 μm de uma cetona alifática.

6-4 Calcule o comprimento de onda e a energia em joules associados com um sinal de NMR de 220 MHz.

6-5 Calcule a velocidade, a freqüência e o comprimento de onda da linha D do sódio ($\lambda = 589$ nm), quando essa luz da fonte atravessa uma espécie cujo índice de refração η_D é 1,43.

6-6 Quando a luz da linha D do sódio incide em uma interface ar/diamante a um ângulo de incidência de 30,0 graus, verifica-se que o ângulo de refração é de 11,9 graus. Qual o valor de η_D para o diamante?

6-7 Qual o comprimento de onda de um fóton que tem três vezes mais energia que a de um fóton cujo comprimento de onda é 500 nm?

6-8 O iodeto de prata tem energia de ligação de aproximadamente 255 kJ/mol (AgI é um dos possíveis componentes ativos das lentes dos óculos de sol). Qual é o comprimento de onda mais longo da luz que é capaz de quebrar as ligações do iodeto de prata?

6-9 O césio é extensivamente usado em fotocélulas e câmaras de televisão porque tem as mais baixas das energias de ionização de todos os elementos estáveis.

(a) Qual é a energia cinética máxima dos fotoelétrons ejetados do césio por luz de 500 nm? Observe que, se o comprimento de onda da luz usada para irradiar a superfície do césio for maior que 660 nm, nenhum fotoelétron é emitido.

(b) Use a massa de repouso do elétron para calcular a velocidade do fotoelétron em (a).

6-10 A lei de deslocamento de Wien para corpos negros radiantes estabelece que o produto da temperatura em kelvin pelo comprimento de onda máximo emitido é uma constante k ($k = T \cdot \lambda_{máx}$). Calcule o comprimento de onda máximo da emissão para uma fonte tipo Globar de infravermelho operando a 1.400 K. Use os dados da Figura 6-18 para a fonte de Nernst para avaliar a constante.

6-11 Calcule o comprimento de onda de:

(a) linha do sódio de 589 nm em uma solução aquosa que tem índice de refração de 1,35.

(b) da radiação de saída quando um *laser* de 694,3 nm atravessa um pedaço de quartzo que tem índice de refração de 1,55.

6-12 Calcule a perda por reflexão quando um feixe de radiação atravessa uma célula de quartzo vazia, assumindo que o índice de refração do quartzo é 1,55.

6-13 Explique por que um modelo ondulatório para a radiação não pode explicar o efeito fotoelétrico.

6-14 Converta os seguintes dados de absorbância em transmitância percentual:

(a) 0,375; (b) 1,325; (c) 0,012.

6-15 Converta os seguintes dados de transmitância percentual em absorbância:

(a) 33,6; (b) 92,1; (c) 1,75.

6-16 Calcule a transmitância percentual de soluções com metade da absorbância daquelas do problema 6-14.

6-17 Calcule a absorbância de soluções com metade das transmitâncias percentuais do problema 6-15.

6-18 Uma solução que era $4{,}14 \times 10^{-3}$ M em X tinha uma transmitância de 0,126 quando medida em uma cela de 2,00 cm. Que concentração de X seria requerida quando a transmitância fosse aumentada por um fator de 3, se fosse usada uma cela de 1,00 cm?

6-19 Um composto tem absortividade molar de $2{,}17 \times 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1}. Qual é a concentração do composto requerida para produzir uma solução que tenha uma transmitância de 8,42% em uma cela de 2,50 cm?

Capítulo 7

Componentes dos Instrumentos Ópticos

Instrumentos para espectroscopia no infravermelho e ultravioleta têm muitos pontos em comum com aqueles desenvolvidos para a região visível do espectro e, por isso, são chamados instrumentos ópticos, a despeito do fato do olho humano ser insensível, tanto aos comprimentos de onda infravermelhos quanto aos ultravioletas. Neste capítulo, consideraremos a função, os requisitos e o comportamento dos componentes dos instrumentos para espectroscopia óptica empregando esses três tipos de radiação. Os instrumentos para estudos espectroscópicos em regiões em que as energias são maiores do que as do ultravioleta e menores que as do infravermelho possuem características que diferem substancialmente daquelas dos instrumentos ópticos e serão considerados separadamente nos Capítulos 12 e 19.

7A CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INSTRUMENTOS ÓPTICOS

Métodos espectroscópicos ópticos estão baseados em seis fenômenos: (1) absorção, (2) fluorescência, (3) fosforescência, (4) espalhamento, (5) emissão, e (6) quimiluminescência. Embora os instrumentos para medida de cada um deles sejam diferentes em suas configurações, a maior parte de seus componentes básicos é bastante similar. Além disso, as propriedades necessárias a esses componentes são as mesmas, não importando se são aplicados à porção ultravioleta, visível ou infravermelho do espectro.[1]

Os instrumentos espectroscópicos comuns têm cinco componentes, incluindo: (1) uma fonte estável de energia radiante; (2) um recipiente transparente para conter a amostra; (3) um dispositivo que isole uma região restrita do espectro para a medida[2]; (4) um detector de radiação, que converta a energia radiante para um sinal útil (normalmente elétrico); e (5) um processador e um dispositivo de saída, que apresenta o sinal transduzido em uma escala de medida, em um monitor tipo uma tela de um osciloscópio, em um medidor digital ou em um registrador gráfico. A Figura 7-1 ilustra as três maneiras em que esses componentes estão dispostos, de maneira a efetuar os seis tipos de medidas espectroscópicas mencionadas anteriormente. Como pode ser visto na figura, os componentes (3), (4) e (5) são arranjados da mesma maneira para todos os tipos de medida.

As duas primeiras configurações de instrumento, que são usadas para medidas de absorção, fluorescência, fosforescência e espalhamento, requerem uma fonte externa de energia radiante. Para absorção, o feixe proveniente da fonte passa através da amostra diretamente para o seletor de comprimento de onda, embora em alguns instrumentos as posições da amostra e do seletor estejam invertidas. Nas três últimas, a fonte induz a amostra, contida no recipiente, a emitir radiação característica de fluorescência, fosforescência ou espalhamento, que é usualmente medida a um ângulo de 90 graus em relação à fonte.

[1] Para uma discussão mais completa sobre instrumentos ópticos, veja R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*, Chapters 2 and 3. New York: Wiley. 1962; E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, P. J. Elving, E. J. Meehan, e I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, Chapter 3. New York: Wiley. 1981; J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 3 and 4. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall. 1988.

[2] Instrumentos com transformada de Fourier, que são discutidos na Seção 7I-3, não requerem o dispositivo de seleção de comprimento de onda, mas usam um modulador de freqüência que fornece dados espectrais sob uma forma que pode ser interpretada por uma técnica matemática chamada transformada de Fourier.

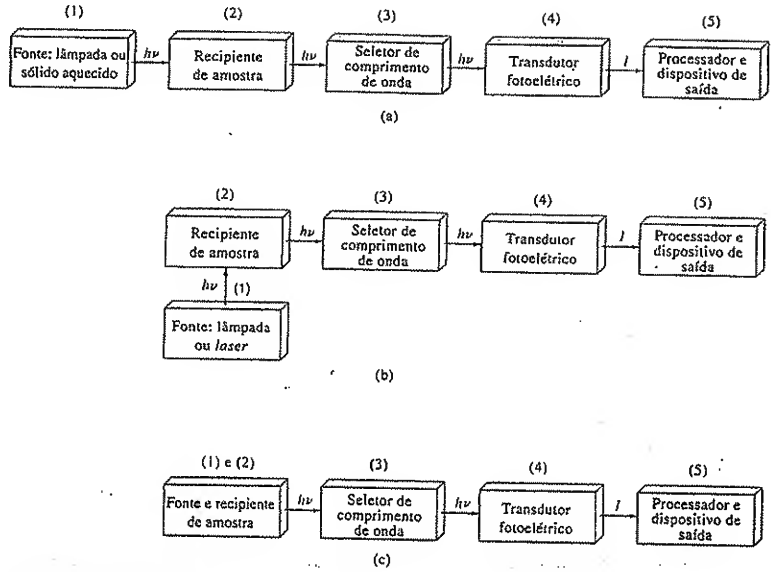


Figura 7-1 Componentes dos vários tipos de instrumentos de espectroscopia óptica: (a) absorção; (b) fluorescência, fosforescência e espalhamento; (c) emissão e quimiluminescência.

A espectroscopia de emissão e a de quimiluminescência diferem dos outros tipos pelo fato de não ser necessária nenhuma fonte de radiação externa; a própria amostra é o emissor (veja Figura 7-1c). Na espectroscopia de emissão, o recipiente da amostra é um arco, uma centelha ou uma chama que tanto contém a amostra como a faz emitir radiação característica. Na espectroscopia de quimiluminescência, a fonte de radiação é uma solução do analito mais reagentes, contidos em um porta-amostras de vidro. A emissão ocorre a partir da energia liberada em uma reação química da qual o analito toma parte direta ou indiretamente.

As Figuras 7-2 e 7-3 resumem as características ópticas de todos os componentes mostrados na Figura 7-1, com exceção do processador e do dispositivo de saída. Observe que os componentes dos instrumentos diferem em detalhes, dependendo da região de comprimento de onda em que serão usados. Seu projeto depende também de se seu uso principal será para análise quantitativa ou qualitativa, e se será aplicado em espectroscopia atômica ou molecular. De qualquer forma, os requisitos gerais de função e de desempenho de cada tipo de componente são similares, independentemente da região de comprimento de onda e aplicação.

7B FONTES DE RADIAÇÃO

Para que seja útil para estudos espectroscópicos, uma fonte deve gerar um feixe de radiação com potência suficiente para que a detecção e a medida sejam facilitadas. Além disso, sua potência de emissão deve ser estável por períodos razoáveis. Tipicamente, a potência radiante de uma fonte varia exponencialmente com a voltagem de sua fonte de alimentação. Portanto, freqüentemente é requerida uma fonte de potência regulada para proporcionar a estabilidade necessária. O problema da estabilidade da fonte pode ser contornado por sistemas de duplo feixe, nos quais a razão entre o sinal que passa pela amostra e o sinal na ausência de amostra serve como variável analítica. Nesses modelos, as intensidades dos dois feixes são medidas simultaneamente ou quase simultaneamente, de forma que os efeitos de flutuações na fonte quase desaparecem.

A Figura 7-3a lista as fontes espectroscópicas mais utilizadas. Observe que são de dois tipos: *fontes contínuas*, que emitem radiação que varia pouco a sua intensidade em função do comprimento de onda, e *fontes de linhas*, que emitem um número limitado de linhas ou bandas de radiação, cada qual abrangendo um intervalo limitado de comprimentos de onda.

7B-1 Fontes Contínuas

Fontes contínuas têm largo uso em espectroscopia de fluorescência e de absorção. Para a região ultravioleta, a fonte mais comum é a lâmpada de deutério. Lâmpadas de arco preenchidas com gás a alta pressão, contendo argônio, xenônio ou mercúrio, são usadas quando uma fonte particularmente intensa é necessária. Para a região visível do espectro, as lâmpadas de filamento de tungstênio são usadas quase que universalmente. As fontes mais comuns de infravermelho são sólidos inertes, aquecidos entre 1.500 e 2.000 K, temperatura em que a emissão radiante máxima ocorre de 1,5 a 1,9 μm (veja Figura 6-18). Detalhes sobre a construção e o comportamento dessas várias fontes contínuas serão encontrados no capítulo que trata sobre os tipos específicos de métodos espectroscópicos.

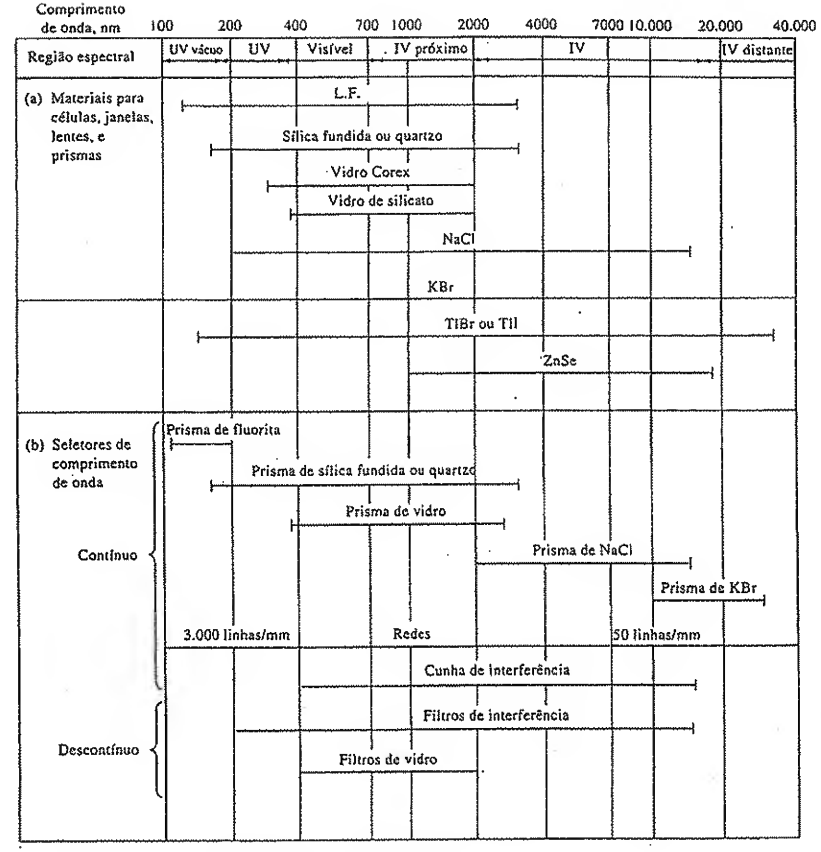


Figura 7-2 Instrumentos espectroscópicos: (a) materiais para fabricação e (b) seletores de comprimento de onda.

7B-2 Fontes de Linhas

Fontes que emitem poucas linhas discretas têm larga utilidade em espectroscopias de absorção atômica, de fluorescência atômica e molecular, e Raman (refratometria e polarimetria também as empregam). As familiares lâmpadas de vapor de sódio e de mercúrio fornecem algumas poucas linhas estreitas nas regiões visível e ultravioleta e são usadas em muitos instrumentos espectroscópicos. Lâmpadas de cátodos ocos e lâmpadas de descarga são as fontes mais importantes para os métodos de absorção atômica e fluorescência. A discussão sobre essas fontes está na seção 9B-1.

7B-3 Fontes de Laser

Os *lasers* são largamente utilizados em instrumentação analítica por causa de sua alta intensidade, de suas pequenas larguras de banda e da natureza coerente de sua emissão.[3] O primeiro *laser* foi descrito em 1960. Desde então, os químí-

[3] Para uma discussão mais completa sobre *lasers*, veja J. Wilson and J. F. B. Hawkes, *Lasers: Principles e Applications*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1987; D. L. Andrews, *Lasers in Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1986; *Laser Spectroscopy and Its Applications*, L. Radziemski, R. Solarz, and J. Paisner, Eds. New York: Marcel Dekker, 1987; *Applications of Lasers*, E. Piepmeier, Ed. New York: Wiley, 1986.

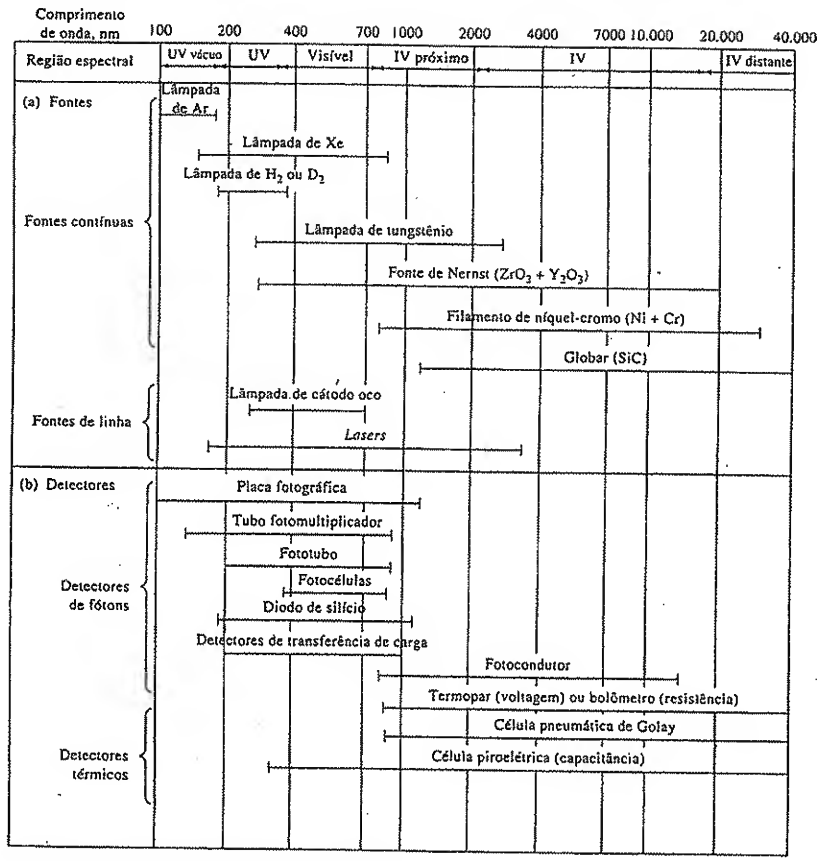


Figura 7-3 Instrumentos espectroscópicos: (a) fontes e (b) detectores.

cos têm encontrado numerosas aplicações úteis para esse tipo de fonte na espectroscopia de alta resolução, em estudos cinéticos de processos com duração de 10^{-9} a 10^{-12} s, na detecção e determinação de concentrações extremamente pequenas de espécies na atmosfera e na indução de reações isotopicamente seletivas.[4] Além disso, as fontes de *laser* têm se tornado importantes em vários métodos analíticos de rotina, incluindo as espectroscopias Raman, de absorção molecular, de emissão e como parte de instrumentos em espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier.

O termo *laser* é um acrônimo para *light amplification by stimulated emission of radiation* (amplificação de luz por emissão estimulada da radiação). Em conseqüência de suas características de amplificadores de luz, os *lasers* produzem feixes de radiação extremamente intensos e espacialmente estreitos (alguns centésimos de micrômetro). O processo de emissão estimulada, que será descrito resumidamente, produz um feixe de radiação altamente monocromática (bandas de larguras de 0,01 nm ou menor) e extremamente coerente (Seção 6B-6). Graças a essas propriedades únicas, os *lasers* tornaram-se fontes importantes para uso nas regiões do espectro ultravioleta, visível e infravermelho. Uma limitação de uma fonte de *laser* antiga era o fato de que a radiação estava restrita a relativamente poucos comprimentos de onda discretos ou linhas. Atualmente, no entanto, estão disponíveis os *lasers* de corantes, que fornecem bandas estreitas de radiação em qualquer comprimento de onda escolhido, dentro de um intervalo limitado.

[4] Para revisões sobre alguns aspectos dessas aplicações, veja J. C. Wright e M. J. Wirth, *Anal. Chem., 1980, 52,* 988A, 1087A; A. Schawlow, *Science, 1982, 217,* 9; E. W. Findsend e M. R. Ondrias, *J. Chem. Educ., 1986, 63,* 479; R. N. Zare, *Science, 1984, 226,* 1198; C. P. Christensen, *Science, 1984, 224,* 117; J. K. Steehler, *J. Chem. Educ., 1990, 67,* A37.

Componentes dos Lasers

A Figura 7-4 mostra esquematicamente os componentes de uma fonte de *laser* típica. O coração do dispositivo é o meio ativo de *laser*. Este pode ser um cristal sólido, como o rubi; um semicondutor, como o arseneto de gálio, uma solução de corante orgânico ou um gás, como o argônio ou o criptônio. O material amplificador de *laser* é freqüentemente ativado, ou *bombeado*, por radiação de uma fonte externa de forma que uns poucos fótons de energia apropriada vão desencadear a formação de uma cascata de fótons de mesma energia. O bombeamento pode também ser efetuado por uma corrente elétrica ou por uma descarga elétrica. Os *lasers* a gás freqüentemente não possuem a fonte externa de radiação mostrada na Figura 7-4; a fonte de energia é ligada a um par de eletrodos contidos em uma célula preenchida com o gás.

Um *laser* normalmente funciona como um oscilador, ou um ressonador, no sentido em que a radiação produzida pela ação do amplificador de *laser* é levada a passar para frente e para trás numerosas vezes através do meio, devido a um par de espelhos, como mostra a Figura 7-4. Fótons adicionais são gerados a cada passagem, levando a uma enorme amplificação. A passagem repetida também produz um feixe paralelo, uma vez que as radiações não-paralelas escapam pelas laterais do meio, após serem refletidas algumas vezes (veja Figura 7-4). Uma das maneiras mais fáceis de se obter um feixe de *laser* útil é cobrir um dos espelhos com uma camada suficientemente fina de material refletor, para que uma fração dos raios seja transmitida em vez de refletida.

Mecanismo de Ação do Laser

A ação do *laser* pode ser compreendida considerando-se os quatro processos mostrados na Figura 7-5, denominados: (a) bombeamento, (b) emissão espontânea (fluorescência), (c) emissão estimulada e (d) absorção. Nessa figura, mostramos o comportamento de duas das muitas moléculas que constituem o meio emissor de *laser*. São mostrados dois dos vários níveis eletrônicos de energia, com energias E_y e E_x. Observe que o estado eletrônico mais alto para cada molécula tem muitos níveis vibracionais de energia, ligeiramente diferentes, representados por E_y, E'_y, E''_y, e assim por diante. Não mostramos esses níveis adicionais para os estados eletrônicos mais baixos, embora eles normalmente existam.

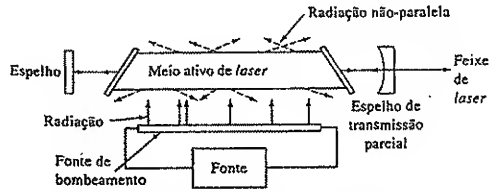


Figura 7-4 Representação esquemática de uma fonte de *laser* típica.

Bombeamento. O bombeamento, que é necessário para a ação do *laser*, é um processo pelo qual a espécie ativa do *laser* é excitada por meio de uma descarga elétrica, pela passagem de uma corrente elétrica, ou pela exposição a uma fonte radiante intensa. Durante o bombeamento, vários dos níveis eletrônicos e vibracionais mais altos da espécie ativa estão populados. O diagrama (1) da Figura 7-5a mostra uma molécula sendo promovida a um estado energético E''_y; a segunda é excitada a um nível vibracional ligeiramente mais alto E''_y. O tempo de vida do estado *vibracional* excitado é breve, e após 10^{-13} a 10^{-15} s, ocorre a relaxação para o nível vibracional excitado mais baixo [E_y no diagrama a(3)], havendo liberação de uma quantidade quase indetectável de calor. Alguns estados eletrônicos excitados dos materiais de *laser* têm tempo de vida consideravelmente mais longo (às vezes 1 ms ou mais) do que seus estados vibracionais excitados associados; estados de longo tempo de vida são, às vezes chamados *metaestáveis*.

Emissão Espontânea. Conforme já mencionado na discussão sobre fluorescência, uma espécie em um estado eletrônico excitado pode perder toda ou parte de seu excesso de energia por emissão espontânea de radiação. Esse processo é mostrado nos três diagramas da Figura 7-5b. Observe que o comprimento de onda da radiação fluorescente é dado pela relação $\lambda = hc/(E_y - E_x)$, onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. É importante também notar que o instante em que ocorre a emissão e a trajetória do fóton resultante varia de molécula excitada para molécula excitada; uma vez que a emissão espontânea é um processo aleatório; assim, como mostra a Figura 7-5, a radiação fluorescente produzida por uma das espécies no diagrama b(1) difere em direção e fase daquela produzida pela segunda espécie [diagrama b(2)]. A emissão espontânea, por tanto, gera radiação monocromática *incoerente*.

Emissão Estimulada. A emissão estimulada, que é a base do comportamento do *laser*, está representada na Figura 7-5c. As espécies excitadas do *laser* são atingidas por fótons que têm precisamente a mesma energia ($E_y - E_x$) que os fótons produzidos pela emissão espontânea. Colisões desse tipo fazem com que as espécies excitadas relaxem imediatamente para o estado energético mais baixo e simultaneamente emitam um fóton com exatamente a mesma energia daquele que estimulou o processo. Igualmente importante é o fato que o fóton emitido *viaja* exatamente na mesma direção e está *precisamente em fase* com o fóton que provocou a emissão. Portanto, a emissão estimulada é totalmente *coerente* com a radiação incidente.

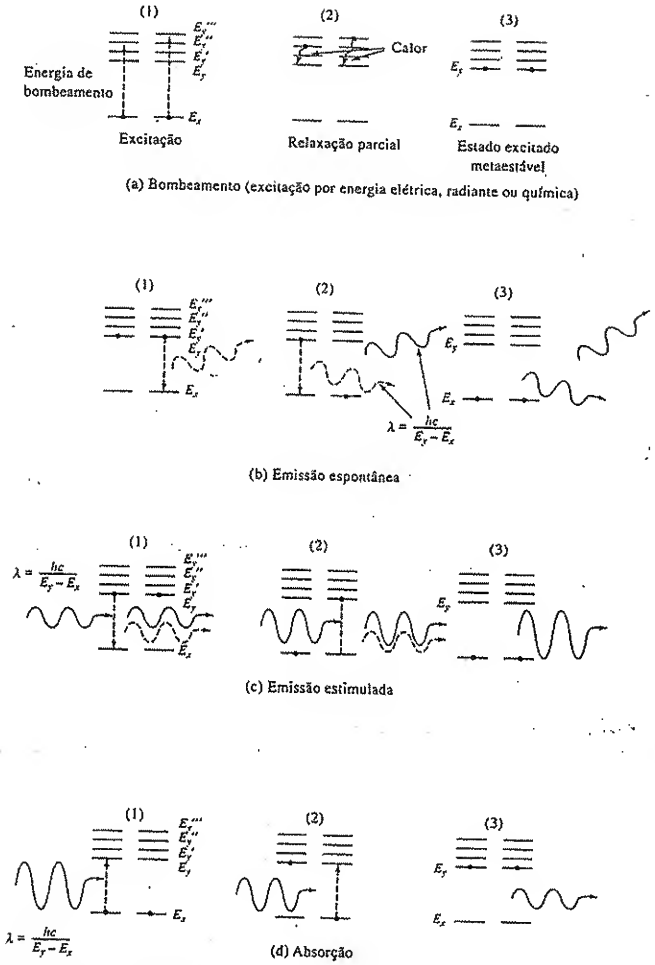


Figura 7-5 Quatro processos importantes na ação do *laser*: (a) bombeamento (excitação por energia elétrica, radiante ou química), (b) emissão espontânea, (c) emissão estimulada e (d) absorção.

Absorção. O processo de absorção, que compete com a emissão estimulada, é mostrado na Figura 7-5d. Aqui, dois fótons de energias exatamente iguais a $(E_y - E_x)$ são absorvidos para produzir o estado excitado metaestável mostrado no diagrama d(3); observe que o estado mostrado no diagrama d(3) é idêntico ao obtido no diagrama a(3) através do bombeamento.

Inversão de População e Amplificação de Luz

Para se obter a amplificação da luz em um *laser* é necessário que o número de fótons produzidos pela emissão estimulada exceda o número perdido pela absorção. Essa condição prevalecerá somente quando o número de partículas no estado de maior energia exceder o número de partículas do estado de menor energia. Em outras palavras, deve haver uma *inversão populacional* na distribuição normal dos estados de energia. As inversões populacionais são conseguidas através do bombeamento. A Figura 7-6 compara o efeito da radiação incidente em uma população não-invertida com aquele em uma população invertida. Em cada caso, a população é mostrada como sendo composta por nove moléculas do meio ativo de *laser*. No sistema não-invertido, três moléculas estão no estado excitado e seis estão no nível mais baixo de energia. Três dos fótons que chegam são absorvidos pelo meio, produzindo três moléculas excitadas adicionais. No entanto, a radiação estimula a emissão de dois fótons pelas moléculas excitadas. Assim, o feixe é atenuado em um fóton. Como mostra a Figura 7-5b, um ganho efetivo em fótons é observado no sistema invertido, porque a emissão estimulada atinge uma extensão maior do que a da absorção.

Sistemas de Laser de Três e Quatro Níveis

A Figura 7-7 mostra diagramas simplificados de energia para os dois tipos comuns de sistemas de *laser*. No sistema de três níveis, a transição responsável pela irradiação do *laser* ocorre entre um estado excitado E_y e o estado fundamental E_0; em um sistema de quatro níveis, por outro lado, a radiação é gerada por uma transição de um estado E_y para um estado E_x, que tem energia maior que o estado fundamental. Além disso, é necessário que as transições entre E_x e o estado fundamental sejam rápidas. A vantagem do sistema de quatro níveis é que as inversões populacionais necessárias para estimular o *laser* são atingidas mais rapidamente. Para entender esse fato, observe que, à temperatura ambiente, a grande maioria das espécies do *laser* estará no nível fundamental de energia E_0 em ambos os sistemas. Deve, então, ser fornecida energia suficiente para promover mais de 50% das espécies ao nível E_y de um sistema de três níveis. Em contraste, em um sistema de quatro níveis é necessário bombear apenas o suficiente para tornar o número de partículas no estado E_y maior que aquele do estado E_x. Entretanto, o tempo de vida de uma partícula no estado E_x é curto, porque a transição para E_0 é rápida; assim, o número de partículas no estado E_x será desprezível em relação ao número que tem energia E_0 e também (com um aporte modesto de energia de bombeamento) ao número no estado E_y. Portanto, um sistema de quatro níveis normalmente atinge uma inversão populacional com um gasto pequeno de energia de bombeamento.

Alguns Exemplos de Lasers Úteis[3]

Laser de Estado Sólido. O primeiro *laser* bem-sucedido, e um dos que ainda encontram larga utilização, é um dispositivo de três níveis com um cristal de rubi como meio ativo. O rubi é constituído principalmente de Al_2O_3, mas contém aproximadamente 0,05% de cromo(III), distribuídos entre os sítios reticulares do alumínio(III), que são responsáveis pela sua coloração vermelha. Os íons cromo(III) constituem o material ativo na amplificação do *laser*. Nos *lasers* antigos, o rubi era torneado até se tornar um bastão com cerca de 4 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro. Um tubo de *flash* (freqüentemente uma lâmpada de xenônio de baixa pressão) era então enrolado em volta do cilindro para produzir *flashes* intensos de luz ($\lambda = 694{,}3$ nm). Devido à descontinuidade do bombeamento, um feixe pulsado era produzido. Atualmente, estão disponíveis fontes de rubi de onda contínua.

O Nd:YAG é um dos *lasers* de estado sólido mais utilizados. Consiste de íons neodímio em um cristal hospedeiro contendo granada de ítrio e alumínio. Esse sistema oferece a vantagem de ser um *laser* de quatro níveis, o que torna muito mais fácil a obtenção de inversão populacional do que com um *laser* de rubi. O *laser* Nd:YAG tem uma potência radiante de emissão muito alta em 1.064 nm, que é, usualmente, dobrada em freqüência (veja página 148), para a obtenção de uma linha intensa em 532 nm. Essa radiação

[3] Para uma revisão sobre *lasers* úteis à química analítica, veja J. C. Wright e M. J. Wirth, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1087A.

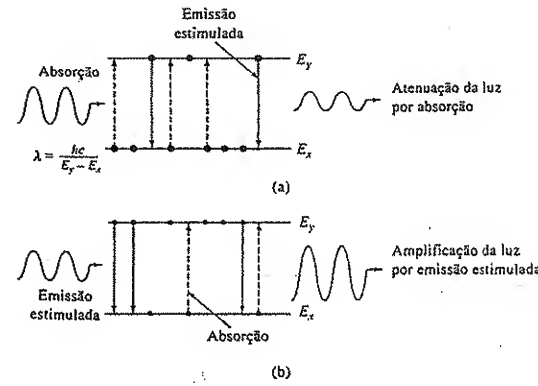


Figura 7-6 Passagem de radiação através de (a) uma população não-invertida e (b) uma população invertida.

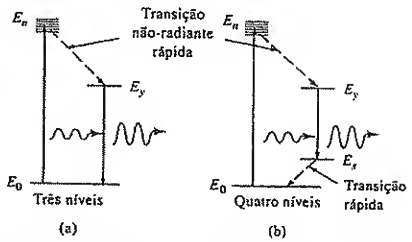


Figura 7-7 Diagramas de níveis de energia para dois tipos de sistemas *laser*.

é usada freqüentemente para bombear *lasers* de corantes sintonizáveis.

Lasers a Gás. Uma variedade de *lasers* a gás está disponível comercialmente. Há quatro tipos de dispositivos: (1) *lasers* de átomos neutros como He/Ne; (2) *lasers* de íons cujas espécies ativas são Ar^+ ou Kr^+; (3) *lasers* moleculares, nos quais o meio ativo do *laser* é CO_2 ou N_2; e (4) *lasers* de excímeros. O *laser* de hélio/neônio é o mais largamente encontrado entre todos os *lasers*, graças a seu baixo custo inicial e de manutenção, sua grande confiabilidade e seu baixo consumo de energia.[6] A mais importante das suas linhas de emissão é a 632,8 nm. São operados preferencialmente em modo contínuo ao invés do modo pulsado.

O *laser* de íons argônio, que produz linhas intensas na regiões do verde (514,5 nm) e azul (488,0 nm), é um importante exemplo de *laser* de íons. É um dispositivo de quatro níveis no qual os íons argônio são formados por uma descarga elétrica ou de radiofreqüência. A energia inicial necessária é alta, pois os átomos de argônio devem primeiramente ser ionizados, e então excitados a partir de seu estado fundamental, com o número quântico principal igual a 3, aos vários estados $4p$. A atividade do *laser* ocorre quando os íons excitados relaxam para o estado $4s$. O *laser* de íon argônio pode ser usado como fonte nas espectroscopias de fluorescência e Raman, devido à alta intensidade de suas linhas.

O *laser* de N_2, que deve ser operado no modo pulsado, pois seu bombeamento é realizado por uma fonte de centelha de alta potência, fornece radiação intensa em 337,1 nm. Essa emissão tem grande utilidade para excitar fluorescência em uma variedade de moléculas e para bombear *lasers* de corantes. O *laser* de CO_2 gasoso é usado para produzir radiação monocromática infravermelha em 10,6 μm.

Os *lasers* de excímeros contêm uma mistura gasosa de hélio, flúor e um dos gases nobres argônio, criptônio ou xenônio. O gás nobre é excitado eletronicamente por uma corrente elétrica e reage com o flúor para formar espécies excitadas, tais como ArF, KrF ou XrF, que são chamados *excímeros* porque são estáveis apenas no estado excitado. Uma vez que os excímeros são instáveis no estado fundamental, ocorre uma rápida dissociação dos compostos quando estes relaxam, ao mesmo tempo em que um fóton é liberado. Assim, há uma inversão populacional enquanto houver bombeamento. Os *lasers* de excímeros produzem pulsos de alta energia no ultravioleta (351 nm para XeF, 248 nm para KrF, e 193 nm para ArF).

Lasers de corantes.[7] Os *lasers* de corantes tornaram-se fontes de radiação importantes em química analítica por poderem ser continuamente sintonizáveis com um alcance de 20 a 50 nm. A largura da banda de um *laser* sintonizável é tipicamente de poucos centésimos de nanômetro ou menos. Os materiais ativos nos *lasers* de corantes são soluções de compostos orgânicos capazes de fluorescer nas regiões ultravioleta, visível ou infravermelha. Os *lasers* de corantes são sistemas de quatro níveis. No entanto, em contraste com os outros tipos de *laser* que consideramos, o nível de energia mais baixo para a amplificação do *laser* (E_x na Figura 7-6b) não tem uma única energia, mas uma banda de energias que provêm da superposição de um grande número de estados de energia rotacional e vibracional muito próximos à energia do estado fundamental de energia eletrônica. Os elétrons em E_y podem então sofrer transições para qualquer um desses estados, produzindo assim fótons de energia ligeiramente diferentes. A sintonia dos *lasers* de corantes pode ser prontamente alcançada substituindo o espelho não-transmissor, mostrado na Figura 7-4, por um monocromador equipado com uma rede de reflexão ou por um prisma tipo Littrow (veja Figura 7-16), que reflete apenas uma banda estreita de radiação para o meio ativo do *laser*; o pico do comprimento de onda pode ser variado através da rotação da rede ou do prisma. A emissão é então estimulada para somente uma parte do espectro de fluorescência, justamente o comprimento de onda selecionado pelo monocromador.

Lasers de Diodo Semicondutor.[8] Uma fonte nova, de importância crescente, de radiação praticamente monocromática são os *lasers* de diodo. São produto da moderna tecnologia de semicondutores. Seus mecanismos de operação podem ser entendidos pela consideração das características de condução elétrica dos diferentes materiais, como mostrado na Figura 7-8. Um bom condutor, tal como um metal, consiste de um arranjo regular de átomos imersos em um mar de elétrons de valência. Orbitais de átomos adjacentes se superpõem para formar a chamada *banda de valência*, que é essencialmente um orbital molecular ao longo de todo o

[6] Para detalhes sobre o projeto de dispositivos de *lasers* comerciais de He/Ne, veja B. Patel, *Photonics Spectra*, 1983 (1), 33.

[7] Para mais informações, veja R. B. Green, *J. Chem. Educ.*, 1977, *54*, A365, A407; M. J. Wirth, *Tunable Laser Systems* in *Lasers in Chemical Analysis*, G. M. Hieftje, J. C. Travis, e F. E. Lytle, Eds. Clifton, NJ: Humana Press, 1981.

[8] M. G. D. Bauman, J. C. Wright, A. B. Ellis, T. Kuech, e G. C. Lisensky, *J. Chem. Educ.*, 1992, *69*, 89; T. Imasaka e N. Ishibashi, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 363A; R. L. Beyer, *Science*, 1989, *239*, 742; K. Niemax, A. Zybin, C. Schnürer-Patschan, e H. Groll, *Anal. Chem.*, *1996*, *68*, 351A.

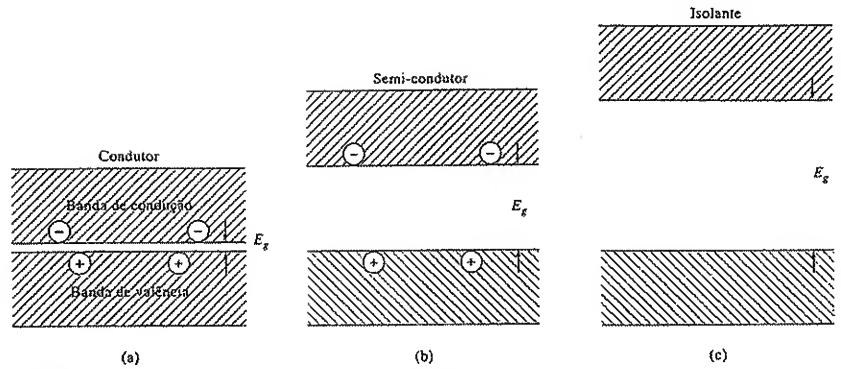


Figura 7-8 Bandas de condução e bandas de valência em três tipos de materiais.

metal e que contém os elétrons de valência de todos os átomos. Os orbitais vazios externos se superpõem para formar a *banda de condução*, que fica em um nível de energia ligeiramente mais alto que a banda de valência. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é o intervalo de energia entre bandas entre bandas, E_g. Como o intervalo de energia entre bandas é muito pequeno nos condutores (veja Figura 7-8a), os elétrons na banda de valência adquirem facilmente energia térmica suficiente para serem promovidos à banda de condução, suprindo assim, transportadores de carga móveis para a condução.

Em contraste, os isolantes têm um intervalo de energia entre bandas relativamente grande e, como resultado, os elétrons na banda de valência não são capazes de adquirir energia térmica suficiente para realizar a transição para a banda de condução, e por isso os isolantes são incapazes de conduzir eletricidade (veja Figura 7-8c). Os semicondutores, tais como o silício ou o germânio, têm intervalos de bandas de energia intermediários; conseqüentemente, suas características de condução são intermediárias: entre as dos condutores e as dos isolantes (veja Figura 7-8b). Devemos observar que o fato de um material ser um condutor ou um isolante depende não só da diferença de energia, entre bandas mas também da temperatura de operação e da energia de excitação do material, a qual está relacionada à voltagem aplicada no material.

Quando uma voltagem é aplicada a um semicondutor em direção frontal (veja Seção 2C-2), os elétrons são excitados para a banda de condução, são criados pares elétron-lacuna*, e o diodo conduz. Finalmente, alguns desses elétrons relaxam e voltam para a banda de valência, sendo liberada energia equivalente ao intervalo de bandas de energia $E_g = h\nu$. Parte da energia é liberada na forma de radiação eletromagnética, de freqüência $\nu = E_g/h$. Diodos que são fabricados para aumentar a produção de luz são chamados *diodos emissores de luz*, ou LEDs (do inglês, *light-emitting diodes*). Diodos emissores de luz são comumente feitos de arseneto de gálio, dopado com fósforo, que tem um intervalo de energia entre bandas que corresponde a um comprimento de onda de 660 nm. Diodos desse tipo têm grande aplicação como indicadores e em dispositivos de saída dos instrumentos eletrônicos. Infelizmente, devido à sua baixa intensidade e emissão de comprimentos de onda na região do vermelho e infravermelho, os LEDs têm utilidade limitada em espectroscopia.

As técnicas de fabricação de semicondutores recentemente progrediu o suficiente para permitir a construção de equipamentos integrados altamente complexos, tais como o diodo *laser*, com refletor de Bragg distribuído, mostrado na Figura 7-9. Esse dispositivo contém um diodo de junção *pn* de arseneto de gálio que produz radiação infravermelha de comprimento de onda de cerca de 975 nm. Uma tira de material é fabricada sobre o *chip*, para atuar como cavidade ressonante para a radiação, de forma que a amplificação da luz pode ocorrer nessa cavidade. Uma rede integrada provê a realimentação para a cavidade ressonante de forma que a radiação resultante apresenta uma banda muito estreita de cerca de 10^{-5} nm. Os *lasers* de diodo desse tipo atingem potência de saída de mais de 100 mW, com estabilidade térmica típica de 0,1 nm/°C. Os *lasers* de diodo podem operar tanto no modo pulsado como contínuo (CW), o que aumenta sua versatilidade em uma variedade de aplicações. O rápido desenvolvimento do *laser* de diodo resultou de sua utilidade como fontes de luz para CD *players*, dispositivos de CD-ROM, leitores de códigos de barra e outros equipamentos optoeletrônicos familiares; e a produção em massa dos diodos *laser* asseguram a contínua diminuição de seu custo.

O maior impedimento ao uso dos diodos *laser* nas aplicações espectroscópicas tem sido sua faixa limitada de comprimentos de onda nas regiões do vermelho e infravermelho do espectro. Essa desvantagem pode ser superada pela

* N. de T. Os termos buraco, lacuna ou vacância são equivalentes em português, correspondendo ao termo *hole*, em inglês.

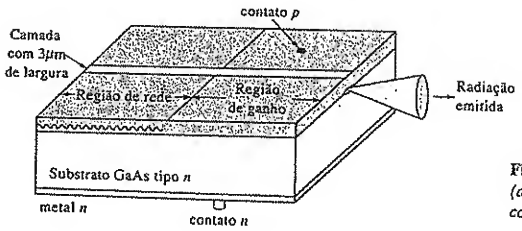


Figura 7-9 Um diodo de *laser* com refletor de Bragg distribuído *(de D. W. Nam e R. G. Waarts,* Laser Focus World, *1994*, 30*(8), 52; com permissão)*

operação do *laser* de diodo no modo pulsado, para atingir potências de pico suficientes para poder empregar óptica não-linear para obter a duplicação de freqüência como mostrado na Figura 7-10. Aqui, a saída do *laser* de diodo é focalizada sobre um cristal duplicador de freqüências que fornece saída na região entre o azul e o verde do espectro (~ 490 nm). Com óptica externa apropriada, um *laser* de diodo duplicador de freqüência pode atingir potências médias de saída de 0,5 a 1,0 W, com faixa espectral sintonizável em torno de 30 nm. As vantagens desse tipo de fonte de luz incluem compactação, eficiência de potência, alta confiabilidade, robustez e simplicidade. A adição de óptica externa aos *lasers* de diodos aumenta substancialmente o custo destes dispositivos, mas eles são competitivos em relação aos *lasers* a gás, maiores, menos eficientes e menos confiáveis.

Recentemente, foi relatado que os diodos de nitrito de gálio produzem radiação diretamente nas regiões do azul, verde e amarelo do espectro.[9] Esses diodos devem se tornar úteis em estudos espectroscópicos.

Foi demonstrada a utilidade dos *lasers* de diodo em aplicações, tais como nas espectrometrias de absorção molecular, fluorescência molecular, absorção atômica, e como fonte de luz para detectores em vários métodos cromatográficos. À medida que os *lasers* de diodo se tornem mais amplamente comercializados, sem dúvida, eles aparecerão em grande número, como fontes de luz em sistemas espectrométricos comerciais.

[9] G. Fasol, *Science*, 1996, *272*, 1751.

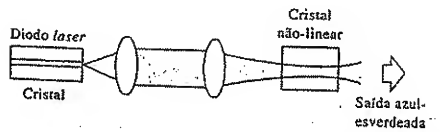


Figura 7-10 Um sistema dobrador de freqüência para conversão de um feixe de *laser* de 975 nm para 490 nm *(de D. W. Nam e R. G. Waarts,* Laser Focus World, *1994*, 30*(8), 52; com permissão)*

Efeitos Ópticos Não-Lineares com Lasers

Como observamos na seção 6B-7, quando uma onda eletromagnética é transmitida através de um meio dielétrico[10], o campo eletromagnético da radiação provoca distorção momentânea, ou polarização, dos elétrons de valência das moléculas que constituem o meio. Para a radiação comum, a extensão da polarização P é diretamente proporcional à magnitude do campo elétrico E da radiação. Assim, podemos escrever

$$P = \alpha E$$

onde a é a constante de proporcionalidade. Fenômenos ópticos que ocorrem quando essa situação prevalece são ditos *lineares*.

Nas radiações de alta intensidade obtidas com *lasers*, esta relação não se mantém, particularmente quando E se aproxima da energia de ligação dos elétrons. Sob essas circunstâncias, são observados *efeitos ópticos não-lineares*, nos quais a relação entre polarização e campo elétrico é dada pela equação

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \ldots \qquad (7\text{-}1)$$

onde as magnitudes das três constantes estão na ordem $\alpha > \beta > \gamma$. Para intensidades normais de radiação, apenas o primeiro termo à direita é significativo, e a relação entre a polarização e o campo é linear. Com *lasers* de alta intensidade, no entanto, o segundo termo, e algumas vezes o terceiro, são requeridos para descrever o grau de polarização. Quando apenas dois termos são necessários, a Equação 7-1 pode ser escrita em função da freqüência da radiação ω e da amplitude máxima da força do campo, E_m. Assim,

$$P = \alpha E_m \operatorname{sen} \omega t + \beta E_m^2 \operatorname{sen}^2 \omega t \qquad (7\text{-}2)$$

Substituindo a identidade trigonométrica $\operatorname{sen}^2 \omega t = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\omega t)$ temos

$$P = \alpha E_m \operatorname{sen} \omega t + \frac{\beta E_m^2}{2}(1 - \cos 2\omega t) \qquad (7\text{-}3)$$

[10] Dielétricos são uma classe de substâncias não-condutoras, pois não contêm elétrons livres. Geralmente, os dielétricos são opticamente transparentes, em contraste com sólidos condutores, que podem tanto absorver a radiação como refleti-la fortemente.

O primeiro termo na Equação 7-3 é o termo linear normal que predomina em baixas intensidades de radiação. Em intensidade suficientemente alta, o termo de segunda ordem torna-se significativo, e resulta na radiação que tem uma freqüência 2ω, que é o *dobro* daquela da radiação incidente. Esse processo de duplicação de freqüência é hoje largamente utilizado para produzir freqüências de *laser* com comprimentos de onda menores. Por exemplo, a radiação no infravermelho próximo de 1.064 nm de um *laser* de Nd:YAG pode ter sua freqüência duplicada para produzir radiação verde em 532 nm com um rendimento de 30%, pela passagem da radiação através de um material cristalino, como diidrogenofosfato de potássio. A radiação de 532 nm pode então ter sua freqüência dobrada novamente para produzir radiação ultravioleta em 266 nm, pela passagem por um cristal de diidrogenofosfato de amônio.

A radiação de fontes de *laser* está começando a encontrar aplicação em vários tipos de espectroscopia não-lineares, mais notavelmente em espectroscopia Raman (veja Seção 18D-3).

7C SELETORES DE COMPRIMENTO DE ONDA

Para a maioria das análises espectroscópicas, é necessária radiação constituída de um grupo estreito de comprimentos de onda, limitado e contínuo chamado *banda*.[11] Uma largura de banda estreita aumenta a sensibilidade de medidas de absorbância, pode fornecer seletividade tanto para métodos de emissão quanto de absorção, e é freqüentemente um requisito, do ponto de vista da obtenção de uma relação linear entre o sinal óptico e a concentração (Equação 6-34). Em uma situação ideal, o feixe de saída de um seletor de comprimento deveria ser composto por radiação de um único comprimento de onda ou freqüência. Nenhum seletor de comprimento de onda real chega a aproximar-se desse ideal; em vez disso, uma banda, como a que é mostrada na Figura 7-11, é obtida. Aqui, observa-se um gráfico do percentual de radiação incidente de um dado comprimento de onda que é transmitido por um seletor em função do comprimento de onda. A *largura de banda efetiva*, que está definida na Figura 7-11, é uma medida inversa da qualidade do dispositivo, quanto mais estreita a largura de banda, melhor será o seu desempenho. Dois tipos de seletores de comprimento de onda são encontrados: filtros e monocromadores.

7C-1 Filtros

Dois tipos de filtros são empregados para a seleção de comprimento de onda: *filtros de interferência* e *filtros de absorção* (o primeiro é, às vezes, chamado de *filtro de Fabry-Perot*). Os filtros de absorção estão restritos à região visível do espectro; filtros de interferência, por outro lado, estão disponíveis para as regiões ultravioleta, visível e infravermelha do espectro.

[11] Observe que o termo *banda* neste contexto tem significado diferente daquele usado na descrição dos tipos de espectros no Capítulo 6.

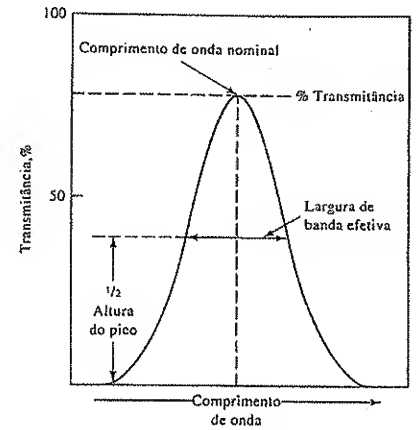


Figura 7-11 Saída de um seletor de comprimentos de onda típico.

Filtros de Interferência

Como o próprio nome diz, filtros de interferência utilizam a interferência óptica para fornecer bandas estreitas de radiação. Um filtro de interferência consiste de um dielétrico transparente[12] (em geral fluoreto de cálcio ou fluoreto de magnésio) que ocupa o espaço entre dois filmes metálicos semitransparentes. Esse arranjo é um sanduíche entre duas placas de vidro ou de outros materiais transparentes (veja Figura 7-12a). A espessura da camada dielétrica é cuidadosamente controlada e determina o comprimento de onda da radiação transmitida. Quando um feixe colimado perpendicular à radiação atinge esse arranjo, uma fração passa pela primeira camada metálica enquanto o restante é refletido. A porção que atravessou sofre uma partição semelhante quando atinge o segundo filme metálico. Se a porção refletida nessa segunda interação for de comprimento de onda apropriado, é parcialmente refletida pela face interna da primeira camada em fase com a luz incidente de mesmo comprimento de onda. O resultado é que esse comprimento de onda em particular é intensificado, enquanto a maioria dos outros comprimentos de onda, estando fora de fase, sofre interferência destrutiva.

A relação entre a espessura da camada dielétrica t e o comprimento de onda λ transmitido pode ser encontrada

[12] Um material dielétrico é um isolante que não possui transportadores de carga disponíveis. Em geral, são transparentes na maioria das regiões espectrais.

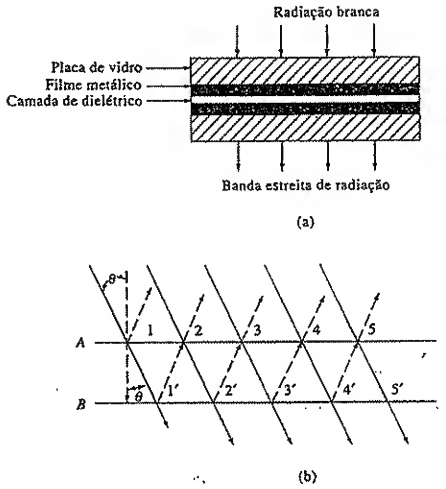


Figura 7-12 (a)Seção transversal de um filtro de interferência. Observe que o desenho não está em escala e que as três bandas centrais são muito mais estreitas que o mostrado. (b) Esquema para mostrar as condições para interferência construtiva.

transmissão parciais novamente acontecem. O mesmo processo ocorre em 2, 2', e assim por diante. Para que ocorra interferência construtiva no ponto 2, a distância percorrida pelo feixe refletido em 1' deve ser múltipla de seu comprimento de onda no meio λ'. Uma vez que o comprimento do caminho entre as duas superfícies pode ser expresso como $t/\cos\theta$ a condição para reforço é

$$n\lambda' = 2t/\cos\theta$$

onde **n** é um número inteiro e pequeno.

Normalmente, θ tende a zero e portanto, cos θ tende a 1, de modo que a equação anterior simplifica-se para

$$n\lambda' \approx 2t \qquad (7\text{-}4)$$

onde λ' é o comprimento de onda *dentro do dielétrico* e *t* é a espessura do dielétrico. O comprimento de onda no ar correspondente é dado por

$$\lambda = \lambda'\eta$$

onde η é o índice de refração do meio dielétrico. Assim, os comprimentos de onda das radiações transmitidas pelo filtro são

$$\lambda = \frac{2t\eta}{n} \qquad (7\text{-}5)$$

O inteiro **n** é a *ordem da interferência*. As camadas de vidro do filtro são geralmente selecionadas para absorver todas menos uma das bandas reforçadas; a transmissão fica então restrita a uma única ordem.

A Figura 7-13 ilustra as características de desempenho de filtros de interferência típicos. Comumente, os filtros são caracterizados, como mostrado, pelos comprimentos de onda de seus picos de transmitância, pela porcentagem da radiação incidente transmitida no pico (sua transmitância percentual, Equação 6-31) e por suas larguras de banda efetivas.

Estão disponíveis filtros com picos de transmitância em toda região ultravioleta e visível, e até cerca de 14 μm no infravermelho. Normalmente, as larguras de banda efetivas são cerca de 1,5% do comprimento de onda no pico de transmitância, embora esse número seja reduzido a 0,15% em alguns filtros de banda estreita; estes têm transmitância máxima de 10%.

Cunhas de interferência

Uma cunha de interferência consiste de um par de placas espelhadas, parcialmente transparentes, separadas por uma camada em forma de cunha de material dielétrico. O comprimento das placas varia entre 50 e 200 mm. A radiação transmitida varia continuamente em comprimento de onda de uma extremidade a outra, assim como varia a espessura da cunha. Escolhendo-se a posição linear apropriada ao longo da cunha, pode-se isolar uma largura de banda de aproximadamente 20 nm.

As cunhas de interferência estão disponíveis para a região visível (400 a 700 nm), para a região do infravermelho próximo (1.000 a 2.000 nm), e para as várias partes da região infravermelha (2,5 a 14,5 μm). Eles podem ocupar o lugar de prismas ou de redes nos monocromadores.

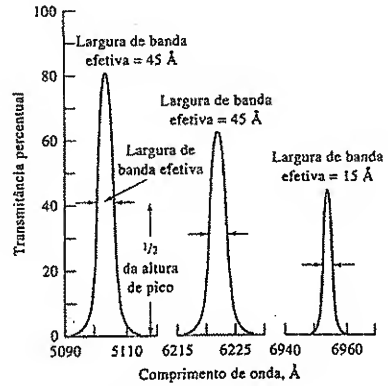


Figura 7-13 Características da transmissão de filtros de interferência típicos.

próximo (1.000 a 2.000 nm), e para as várias partes da região infravermelha (2,5 a 14,5 μm). Eles podem ocupar o lugar de prismas ou de redes nos monocromadores.

Filtros de Absorção

Filtros de absorção, que são geralmente mais baratos que os filtros de interferência, têm sido muito utilizados para seleção de bandas na região visível. Esses filtros funcionam absorvendo certas regiões do espectro. O tipo mais comum consiste de vidro colorido, ou de um corante suspenso em gelatina e disposto entre placas de vidro. O primeiro tem a vantagem de maior estabilidade térmica.

Os filtros de absorção têm larguras de banda efetivas que variam de 30 a 250 nm (veja Figuras 7-14 e 7-15). Os filtros que fornecem as bandas mais estreitas também absorvem uma fração significativa da radiação desejada e podem ter uma transmitância de 10% ou menos em seus picos de banda. Os filtros de vidro com transmitância máxima ao longo de toda a região visível estão disponíveis comercialmente.

Os *filtros de corte* têm transmitância próxima de 100% em uma parte do espectro visível, mas que decresce rapidamente a zero ao longo do restante. Uma banda espectral estreita pode ser isolada pela união de um filtro de corte com um segundo filtro (veja Figura 7-15).

Pode ser visto na Figura 7-14 que as características de desempenho dos filtros de absorção são significantemente inferiores às dos filtros de interferência. Não só as larguras de banda nos filtros de absorção são maiores, mas também para larguras de banda estreitas, a fração de luz transmitida é menor. Contudo, os filtros de absorção são adequados para muitas aplicações.

7C-2 Monocromadores

Para muitos métodos espectroscópicos é necessário, ou desejável, ter a capacidade de variar o comprimento de onda continuamente ao longo de uma faixa considerável. Esse

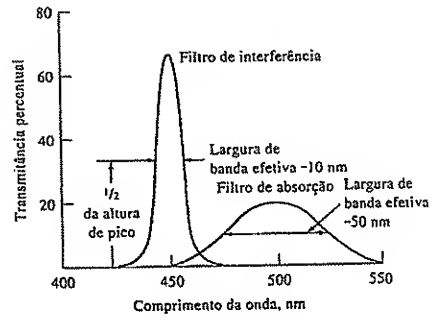


Figura 7-14 Larguras de banda efetivas para dois tipos de filtros.

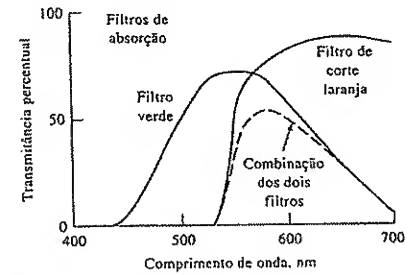


Figura 7-15 Comparação de vários tipos de filtros para radiação visível.

processo é denominado *varrer* um espectro. Os monocromadores são projetados para varredura espectral. Os monocromadores para radiação ultravioleta, visível e infravermelha são similares em termos de construção mecânica porque todos empregam fendas, lentes, espelhos, janelas e redes ou prismas. Os materiais empregados na fabricação desses componentes dependem da região de comprimento de onda em que se pretende usá-los (veja Figura 7-2).

Componentes dos Monocromadores

A Figura 7-16 ilustra os elementos ópticos encontrados em todos os monocromadores, que incluem: (1) uma fenda de entrada que fornece uma imagem óptica retangular, (2) uma lente colimadora ou espelho que produz um feixe paralelo de radiação, (3) um prisma ou uma rede que dispersa a radiação em seus comprimentos de onda componentes, (4) um elemento de foco que reforma a imagem da fenda de entrada e a focaliza sobre uma superfície plana, chamada *plano focal*, e (5) uma fenda de saída no plano focal que isola a banda espectral desejada. Além disso, a maioria dos monocromadores possui janelas de entrada e de saída, que têm função de proteger os componentes da poeira e dos gases corrosivos dos laboratórios.

Como mostra a Figura 7-16, dois tipos de elementos dispersores são encontrados nos monocromadores: redes refletoras e prismas. Com propósito ilustrativo, é mostrado um feixe composto por apenas dois comprimentos de onda, λ_1 e λ_2 ($\lambda_1 > \lambda_2$). A radiação entra nos monocromadores através de uma abertura retangular estreita, ou *fenda*, é colimada, e então atinge a superfície do elemento dispersor a um determinado ângulo. Para o monocromador com rede, a dispersão angular dos comprimentos de onda resulta da difração que ocorre na superfície refletora; para o prisma, a refração nas duas faces resulta na dispersão angular da radiação, como é mostrado. Em ambos os desenhos, a radiação dispersa é focalizada no plano *AB*, onde aparece como duas imagens retangulares da fenda de entrada (uma para λ_1 e uma para λ_2). Pela rotação do elemento dispersor, uma banda ou outra pode ser focalizada na fenda de saída.

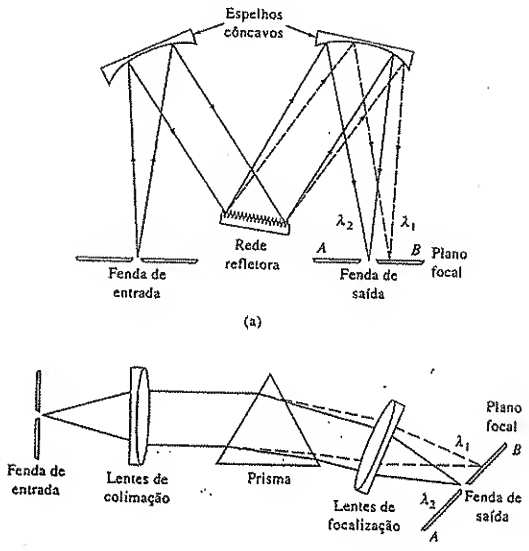


Figura 7-16 Dois tipos de monocromadores: (a) monocromador de rede Czerney-Turner e (b) monocromador prismático de Bunsen (em ambos os casos, $\lambda_1 > \lambda_2$).

Historicamente, a maioria dos monocromadores eram instrumentos de prisma. Atualmente, no entanto, quase todos os monocromadores comercializados estão baseados em redes refletoras, pois estas são de fabricação mais barata, fornecem melhor separação de comprimentos de onda para um mesmo tamanho de elemento dispersor e dispersam a radiação linearmente ao longo do plano focal. Como mostra a Figura 7-17a, dispersão linear significa que a posição de uma banda ao longo do plano focal, para uma rede, varia linearmente com o seu comprimento de onda. Para instrumentos de prisma, em contraste, os comprimentos de onda mais curtos são dispersados em maior grau do que os mais longos, o que complica o planejamento do instrumento. A dispersão não-linear para os dois tipos de monocromadores de prisma está ilustrada na Figura 7-17b. Por serem os mais empregados, focalizaremos nossa discussão mais atentamente nos monocromadores de rede.

Monocromadores de Prisma

Prismas podem ser usados para dispersar a radiação ultravioleta, visível e infravermelha. Os materiais usados para sua construção diferem, entretanto, para cada região de comprimento de onda (veja Figura 7-2b).

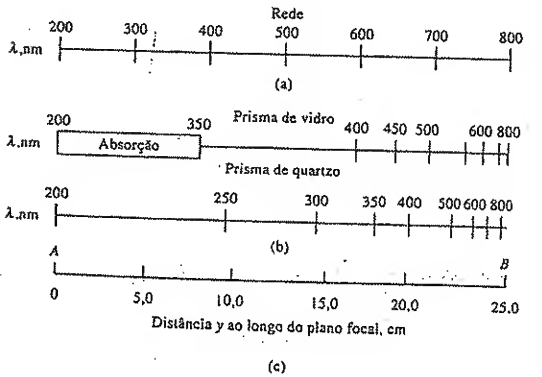


Figura 7-17 Dispersão para três tipos de monocromadores. Os pontos *A* e *B* dispostos sobre a escala em (c) correspondem aos pontos mostrados na Figura 7-16.

A Figura 7-18 mostra os projetos de dois tipos mais comuns de prismas. O primeiro é um prisma de 60 graus, que normalmente é fabricado a partir de um único bloco de material. Quando quartzo cristalino (mas não fundido) é o material de fabricação, o prisma é normalmente formado pela junção de dois prismas de 30 graus, como mostrado na Figura 7-18a; um é fabricado com quartzo destrógiro e outro é feito com quartzo levógiro. Desta forma, o quartzo opticamente ativo não polariza a radiação emitida; esse tipo de prisma é chamado de *prisma de Cornu*. A Figura 7-16b mostra *um monocromador de Bunsen* que emprega um prisma de 60 graus, também feito de quartzo.

Como mostrado na Figura 7-18b, o *prisma de Littrow*, que permite um projeto mais compacto do monocromador, é um prisma de 30 graus, espelhado na parte de baixo. A refração neste tipo de prisma é feita duas vezes na mesma interface de forma que suas características de desempenho são similares às dos prismas de 60 graus da montagem de Bunsen.

Monocromadores de Rede

A dispersão da radiação ultravioleta, visível e infravermelha pode ser provocada pelo direcionamento de um feixe policromático através de uma *rede de transmissão* ou sobre a superfície de uma *rede de reflexão*; sendo o último o tipo mais comum. As *redes replicadas* que são usadas na maioria dos monocromadores são feitas a partir de uma *rede-mestre*.[13] Esta última consiste de uma superfície polida dura, opticamente plana, sobre a qual foram riscadas, com uma ponta de diamante adequada, um conjunto de ranhuras paralelas, bastante próximas. Uma vista da sua seção transversal é mostrada na Figura 7-19. Uma rede para as regiões ultravioleta e visível deve conter, normalmente, de 300 a 2.000 ranhuras/mm, com as de 1.200 a 1.440 sendo as mais comuns. Para a região do infravermelho, 10 a 200 ranhuras/mm são encontradas. Em espectrômetros projetados para uso na faixa do infravermelho entre 5 a 15 μm, uma rede com cerca de 100 ranhuras/mm é desejável. A construção de uma boa rede-mestre é tediosa e demorada, além de cara, porque as ranhuras devem ser idênticas em tamanho, exatamente paralelas e igualmente espaçadas sobre toda a extensão da rede (3 a 10 cm).

As redes replicadas são formadas a partir da rede-mestre por um processo de deposição de uma resina líquida sobre a sua superfície, que preserva perfeitamente a precisão óptica da rede-mestre original na superfície clara da resina solidificada. Através da deposição de alumínio, ou algumas vezes, ouro ou platina, essa superfície torna-se reflexiva.

A Rede de Reflexão Echellette. A Figura 7-19 é uma representação esquemática de uma rede *tipo echellette*, que é marcada ou *riscada* de forma que tenha faces relativamente largas nas quais a reflexão ocorre e faces estreitas não-utilizadas. Essa geometria permite a obtenção da difração da radiação de forma eficiente. Cada uma dessas faces largas pode ser considerada como uma fonte pontual de radiação, de forma que a interferência entre os feixes 1, 2 e 3 pode ocorrer. Para que a interferência seja construtiva, é necessário que as diferenças de caminho difiram por múltiplos inteiros **n** de comprimentos de onda λ do feixe incidente.

Na Figura 7-19, pode-se ver os feixes paralelos de radiação monocromática 1 e 2 incidindo em uma rede a um ângulo de incidência *i* em relação à *normal da rede*. A interferência construtiva máxima mostrada ocorre no ângulo de reflexão *r*. É evidente que o feixe 2 caminha uma distância maior que a do feixe 1 e a diferença de caminho é igual a ($\overline{CB}$ + $\overline{BD}$) (representado por uma linha mais espessa na figura). Para que ocorra a interferência construtiva, essa diferença deve ser igual a **n**λ. Isto é,

$$n\lambda = (\overline{CB} + \overline{BD})$$

onde **n**, um número inteiro pequeno, é denominado *ordem* de difração. Note, no entanto, que o ângulo CAB é igual ao ângulo *i*, e o ângulo DAB é idêntico ao ângulo *r*. Assim, por simples trigonometria, podemos escrever

$$\overline{CB} = d \operatorname{sen} i$$

onde *d* é o espaço entre as superfícies refletoras. É visto também visto que

$$\overline{BD} = d \operatorname{sen} r$$

A substituição das duas últimas expressões na primeira nos dá a condição para interferência construtiva. Assim,

$$n\lambda = d(\operatorname{sen} i + \operatorname{sen} r) \qquad (7\text{-}6)$$

A equação 7-6 sugere que há vários valores de λ para um dado ângulo de difração *r*. Assim, se uma linha de primeira ordem (**n** = 1) de 900 nm é encontrada em *r*, linhas de segunda ordem (450 nm) e terceira ordem (300 nm) são também encontradas para esse ângulo. Em geral, a linha de primeira ordem é a mais intensa; de fato, é possível desenhar redes que concentram até 90% da intensidade incidente nessa ordem. As linhas de ordem mais alta geralmente podem ser removidas por filtros. Vidro, por exemplo, que

[13] Para uma discussão interessante e informativa sobre a fabricação, os testes e as características de desempenho das redes, veja *Diffraction Grating Handbook*, Rochester, NY: Bausch e Lomb, Inc. (agora Milton Roy Company), 1970. Para obter uma perspectiva histórica sobre a importância das redes no desenvolvimento da ciência, veja A. G. Ingalls, *Sci. Amer.*, 1952, *186*(6), 45.

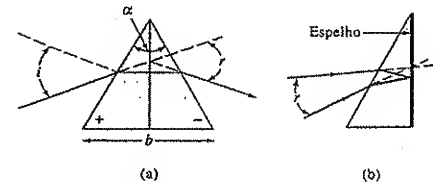


Figura 7-18 Dispersão por um prisma: (a) tipo Cornu de quartzo e (b) tipo Littrow.

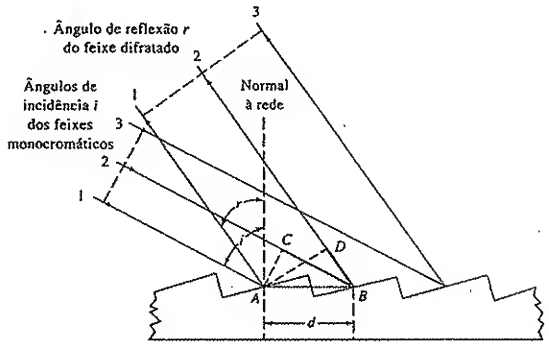


Figura 7-19 Mecanismo de difração a partir de uma rede echellette.

absorve radiação abaixo de 350 nm, elimina os espectros de maior ordem, associados às radiações de primeira ordem, na maior parte da região visível. O exemplo seguinte ilustra esses pontos.

EXEMPLO 7-1

Uma rede echellette que contém 1.450 linhas/mm foi irradiada com um feixe policromático incidindo a 48 graus em relação à normal da rede. Calcule os comprimentos de onda da radiação que podem aparecer nos ângulos de reflexão +20, +10 e 0 graus (ângulo r, Figura 7-19).

Para obter d na equação 7-6, escrevemos

$$d = \frac{1\text{mm}}{1.450\ \text{linhas}} \times 10^6 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} = 689{,}7 \frac{\text{nm}}{\text{linha}}$$

Quando r na Figura 7-19 é igual a +20 graus,

$$\lambda = \frac{689{,}7}{n}\text{nm}(\text{sen}\,48 + \text{sen}\,20) = \frac{748{,}4}{n}\text{nm}$$

e os comprimentos de onda para as reflexões de primeira, segunda e terceira ordem são 748, 374 e 249 nm respectivamente.

Cálculos posteriores do mesmo tipo usam os seguintes dados:

	Comprimento de onda (nm) para		
r, graus	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171

Redes Côncavas. As redes podem ser moldadas sobre uma superfície côncava de forma muito semelhante àquelas obtidas sobre uma superfície plana. Uma rede côncava permite a criação de um monocromador sem o uso de espelhos ou lentes de colimação e focalização auxiliares, pois a superfície côncava pode ao mesmo tempo dispersar e focalizar a radiação na fenda de saída. Esse arranjo é vantajoso em termos de custo; além disso, a redução no número de superfícies ópticas aumenta o transporte de energia de um monocromador que contém uma rede côncava.

Redes Holográficas.[14] Um dos produtos do crescimento da tecnologia dos *lasers* é uma técnica óptica (em vez de mecânica) de formação de redes em superfícies de vidro planas ou côncavas. *Redes holográficas* produzidas desta maneira estão surgindo em número cada vez maior nos instrumentos ópticos modernos, mesmo em alguns dos mais baratos. Graças à grande perfeição no que diz respeito à forma e perfeição das linhas, as redes holográficas fornecem espectros mais livres de radiações espúrias (*stray*, em inglês) e fantasmas (imagens duplas).

Na preparação de redes holográficas, os feixes provenientes de um par de *lasers* idênticos são levados a incidir em uma superfície de vidro coberta por uma camada polimérica fotorresistiva, em ângulos apropriados. As franjas de interferência resultantes dos dois feixes sensibilizam o fotorresistor de forma que este possa ser dissolvido, deixando uma estrutura de ranhuras que podem ser cobertas com alumínio ou outra substância refletora para produzir uma rede refletora. O espaçamento das ranhuras pode ser alterado mudando-se o ângulo entre os dois feixes de *laser*. Redes de grande tamanho (~50 cm), praticamente perfeitas, com cerca de 6.000 linhas/mm podem ser manufaturadas dessa forma a um custo relativamente baixo. Assim como com redes de ranhuras, as réplicas das redes podem ser feitas a partir de uma rede holográfica-mestre. Tem sido relatado que não existe um teste óptico capaz de distinguir entre uma rede holográfica-mestre e uma réplica.[15]

[14] Veja J. Flamand, A. Grillo e G. Hayat, *Amer. Lab.*, 1975, 7 (5), 47; e J. M. Lerner *et al.*, *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 1980, *240*, 72, 82.

[15] I. R. Altelmose, *J. Chem. Educ.*, 1986, *63*, A221.

Características de Desempenho dos Monocromadores de Rede

A qualidade de um monocromador depende da pureza de sua radiação de saída, de sua habilidade em resolver comprimentos de onda adjacentes, de seu poder de coletar luz e de sua largura de banda espectral. Esta última propriedade é discutida na seção 7C-3.

Pureza Espectral. O feixe emergente de um monocromador comumente está contaminado por pequenas quantidades de radiações espalhadas ou extraviadas, com comprimentos de onda bem diferentes daquele ajustado pelo dispositivo. Essas radiações indesejáveis podem ser atribuídas a várias fontes. Entre elas, estão as reflexões do feixe pelas várias peças ópticas, e pelo recipiente do monocromador; a primeira advém de imperfeições mecânicas, particularmente em redes, introduzidas durante a manufatura. O espalhamento por partículas de poeira da atmosfera, ou sobre as superfícies das peças ópticas, também causa o aparecimento de radiação espúria, que alcança a fenda de saída. Geralmente, os efeitos das radiações espúrias são minimizados pela introdução de anteparos em pontos apropriados do monocromador e pela cobertura da superfície interna com tinta preta lisa. Além disso, o monocromador é selado com janelas sobre as fendas para prevenir a entrada de poeira e fumaça. Apesar dessas precauções, um pouco de radiação espúria ainda é emitida; devemos observar que a sua presença pode ter sérios efeitos sobre medidas de absorção sob certas condições.[16]

Dispersão dos Monocromadores de Rede. A habilidade de um monocromador em separar os diferentes comprimentos de onda depende de sua *dispersão*. A *dispersão angular* é dada por $dr/d\lambda$, onde dr é a variação no ângulo de reflexão ou refração com mudança no comprimento de onda $d\lambda$. O ângulo r está definido nas Figuras 7-18 e 7-19.

A dispersão angular de uma rede pode ser obtida diferenciando a Equação 7-6 mantendo i constante. Assim, para qualquer ângulo de incidência dado,

$$\frac{dr}{d\lambda} = \frac{\mathbf{n}}{d\cos r} \tag{7-7}$$

A *dispersão linear* D refere-se à variação no comprimento de onda como função de y, a distância ao longo da linha AB entre os planos focais, como mostra a Figura 7-16. Se F é a distância focal do monocromador, a dispersão linear pode ser relacionada à dispersão angular pela equação

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{d\cos r}{\mathbf{n}F} \tag{7-8}$$

Uma medida mais útil de dispersão é a *dispersão recíproca linear* D^{-1} onde

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{1}{F}\frac{d\lambda}{dr} \tag{7-9}$$

As dimensões de D^{-1} são sempre nm/mm ou Å/mm.

A substituição da Equação 7-7 na Equação 7-9 leva à dispersão linear recíproca para um monocromador de rede:

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{d\cos r}{\mathbf{n}F} \tag{7-10}$$

Observe que a dispersão angular aumenta conforme a distância d entre as ranhuras diminui, ou conforme aumenta o número de linhas por milímetro. Em ângulos de difração pequenos (< 20 graus) cos $r \approx 1$, e a Equação 7-10 torna-se aproximadamente

$$D^{-1} = \frac{d}{\mathbf{n}F} \tag{7-11}$$

Observe que, para todos os propósitos práticos, se o ângulo r for pequeno, *a dispersão linear de um monocromador de rede é constante*, uma propriedade que simplifica muito o projeto do monocromador.

Poder de Resolução de Monocromadores. O *poder de resolução* R de um monocromador descreve o limite de sua habilidade em separar imagens adjacentes que tenham uma pequena diferença no comprimento de onda. Aqui, por definição

$$R = \lambda/\Delta\lambda \tag{7-12}$$

onde λ é o comprimento de onda médio das duas imagens e $\Delta\lambda$ é a diferença entre eles. O poder de resolução de um monocromador típico para o intervalo ultravioleta-visível varia de 10^3 a 10^4.

Pode ser demonstrado[17] que o poder de resolução de uma rede é dado pela expressão

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \mathbf{n}N \tag{7-13}$$

onde $\mathbf{n}$ é a ordem de difração e N é o número de linhas da rede iluminadas pela radiação proveniente da fenda de entrada. Assim, uma melhor resolução é uma característica das redes mais longas, espaçamento entre as riscas menores e ordens de difração maiores. Essa equação se aplica tanto para as redes echellette quanto para as echelle.

Poder de Coleta da Luz dos Monocromadores. Para aumentar a relação sinal-ruído de um espectrômetro, é necessário que a energia radiante que atinge o detector seja a maior possível. O *f/número ou velocidade* * de um fornece

[16] Para uma discussão sobre detecção, medidas e efeitos da radiação espúria, veja W. Kaye, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 2201; M. R. Sharpe, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 339A.

[17] R. A. Sawyer, *Experimental Spectroscopy*, 2nd. ed., p. 130. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1951.

*N. de T. O parâmetro f/número, também chamado de razão focal, representa a distância focal dividida de diâmetro efetivo de uma lente. Também fornece um parâmetro de tempo de exposição necessário para impressionar um filme; quanto menor o número-f, menor o tempo de exposição exigido. Lentes rápidas implicam em f/número baixos.

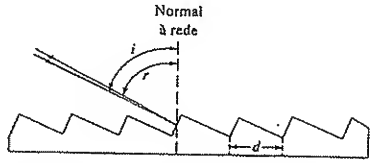


Figura 7-20 Rede echelle: i = ângulo de incidência; r = ângulo de reflexão; d = espaço entre as ranhuras. Na prática, $i = r = \beta = 63°26'$.

uma medida da habilidade de um monocromador coletar a radiação que emerge da fenda de entrada. O f/número é definido pela equação

$$f = F/d \qquad (7\text{-}14)$$

onde F é a distância focal do espelho colimador (ou lente) e d é o seu diâmetro. O poder de coleta de luz de um dispositivo óptico aumenta inversa e proporcionalmente ao quadrado do f/número. Assim, uma lente *f*/2 concentra quatro vezes mais luz que uma lente *f*/4. Os f/números para muitos monocromadores, estão na faixa de 1 a10.

Monocromadores Echelle. Os monocromadores echelle contêm dois elementos dispersores dispostos em série. O primeiro deles é um tipo especial de rede chamado de *rede echelle*. O segundo, que o segue, é geralmente um prisma de baixa dispersão ou, algumas vezes, uma rede. A rede echelle, que foi descrita pela primeira vez por G. R. Harrison em 1949, fornece maior dispersão e maior resolução que as redes echellette do mesmo tamanho.[18] A Figura 7-20 mostra uma seção transversal de uma rede echelle típica. Ela difere da echellette mostrada na Figura 7-19 em vários aspectos. Primeiramente, para que se consiga um ângulo de incidência maior, o ângulo da lâmina de uma rede echelle é significativamente maior do que em um dispositivo convencional, e é usado o lado curto da lâmina, ao invés do lado longo. Além disso, a rede é relativamente grosseira, tendo normalmente 300, ou menos, ranhuras por milímetro para a radiação ultravioleta/visível. Note que o ângulo de refração r é muito maior na rede echelle do que na echellette, aproximando-se do ângulo de incidência i. De forma que,

$$r \approx i = \beta$$

Sob essas circunstâncias, a Equação 7-6 para uma rede torna-se

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \beta \qquad (7\text{-}15)$$

Com uma rede echellette normal, é obtida alta dispersão ou baixa dispersão recíproca, fazendo as ranhuras com d pequeno e a distância focal F grande. Uma distância focal grande reduz a coleta de luz e torna o monocromador grande e de difícil controle. Em contraste, a rede echelle alcança alta dispersão fazendo tanto o ângulo β como a ordem de difração n, grandes. A dispersão recíproca para uma rede echelle pode assim ser obtida modificando-se a equação 7-10 para

$$D^{-1} = \frac{2d\cos\beta}{nF} \qquad (7\text{-}16)$$

As vantagens da rede echelle estão ilustradas pelos dados da Tabela 7-1, que mostra as características de desempenho para dois monocromadores típicos, um com uma rede echellette convencional e outro com uma echelle. Observe que, para a mesma distância focal, a dispersão linear e a resolução são uma ordem de magnitude maiores para o echelle; o poder de coleta de luz do echelle é também bastante superior.

Um dos problemas encontrados com o uso de uma rede echelle é que a dispersão linear em altas ordens é tão grande que, para cobrirmos um espectro razoavelmente amplo, é necessário usar várias ordens sucessivas. Por exemplo, um instrumento projetado para cobrir um intervalo entre 200 e 800 nm emprega ordens de difração de 28 a 118 (90 ordens sucessivas). Como essas ordens inevitavelmente se superpõem, é essencial que um sistema de dispersão cruzada, como o mostrado na Figura 7-21a, seja empregado juntamente com a rede echelle. Aqui, a radiação dispersada pela rede passa através de um prisma (em alguns sistemas usa-se uma segunda rede) cujo eixo está a 90 graus da rede. O efeito desse arranjo é produzir um espectro bidimensional, como mostrado esquematicamente na Figura 7-21b. Nessa figura, a localização de oito das 70 ordens está indicada por linhas verticais curtas. Para qualquer ordem dada, a dispersão do comprimento de onda é aproximadamente linear, mas, como pode ser observado, a dispersão diminui em ordens menores ou em comprimentos de onda maiores. Um espectro bidimensional real de um monocromador echelle consiste de uma série complexa de linhas verticais curtas dispostas ao longo de 50 a 100 eixos horizontais, cada eixo correspondendo a uma ordem de difração. Para mudar o comprimento de onda com um monocromador echelle, é necessário mudar o ângulo tanto da rede quanto do prisma.

Recentemente, vários fabricantes de instrumentos começaram a oferecer espectrômetros tipo echelle para determinação simultânea de múltiplos elementos por espectrometria de emissão atômica. Os esquemas ópticos de dois desses instrumentos são mostrados nas Figuras 10-7 e 10-9.

TABELA 7-1 Comparação das Características de Desempenho de Monocromadores Convencional e Echelle*

	Convencional	Echelle
Distância focal	0,5 m	0,5 m
Densidade de ranhuras	1.200/mm	79/mm
Ângulo de difração, β	10°22'	63°26'
Ordem n (em 300 nm)	1	75
Resolução (em 300 nm), $\lambda/\Delta\lambda$	62.400	763.000
Dispersão linear recíproca, D^{-1}	16 Å/mm	1,5 Å/mm
Poder de coleta da luz, f	*f*/9,8	*f*/8,8

*Com permissão de P. E. Keliher e C. C. Wohlers, *Anal. Chem.*, 1976, *48*, 334A. Copyright 1976 American Chemical Society.

[18] Para uma discussão mais detalhada sobre a rede echelle, veja P. N. Keliher e C. C. Wohlers, *Anal. Chem.*, 1976, *48*, 333A; D. L. Anderson, A. R. Forster e M. L. Parsons, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 770; A. T. Zander e P. N. Keliher, *Appl. Spectrosc.*, 1979, *33*, 499.

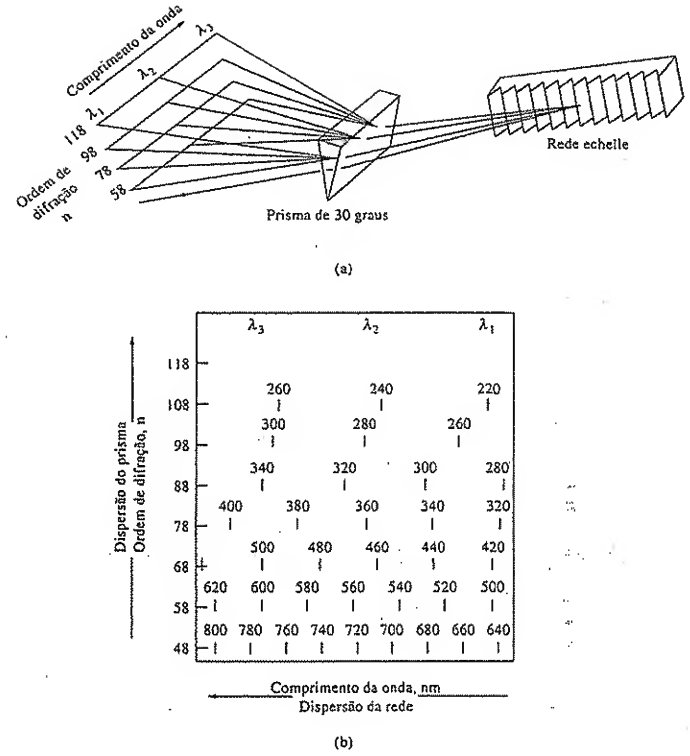


Figura 7-21 Um monocromador echelle: (a) arranjo dos elementos de dispersão, e (b) visão esquemática da radiação dispersada resultante, do ponto de vista do transdutor.

7C-3 Fendas dos Monocromadores

As fendas de um monocromador têm um importante papel na determinação das suas características de desempenho e qualidade. As aberturas das fendas são feitas usinando-se cuidadosamente duas peças de metal para formar bordas afiadas. Toma-se cuidado para assegurar que as bordas da fenda sejam exatamente paralelas e que estejam no mesmo plano. Em alguns monocromadores, as aberturas das duas fendas são fixas; mais comumente, as aberturas podem ser ajustadas por um mecanismo micrométrico.

A fenda de entrada (veja Figura 7-16) de um monocromador serve como uma fonte de radiação; sua imagem é finalmente focalizada no plano focal que contém a fenda de saída. Se a fonte de radiação consiste de alguns comprimentos de onda discretos, aparece nessa superfície uma série de imagens retangulares, como linhas brilhantes, cada uma correspondendo a um comprimento de onda. Uma linha em particular pode ser posta em foco na fenda de saída girando-se o elemento dispersor. Se as fendas de entrada e saída são do mesmo tamanho (como geralmente acontece), a imagem da fenda de entrada, em tese, deve apenas preencher totalmente a abertura da fenda de saída, quando o ajuste do monocromador corresponder ao comprimento de onda da radiação. A movimentação da base do monocromador em

uma direção ou outra resulta em uma queda contínua na intensidade emitida, atingindo-se o zero quando a fenda de entrada tiver sido deslocada em toda a sua largura.

Efeito da Largura da Fenda sobre a Resolução

A Figura 7-22 ilustra a situação na qual radiação monocromática de comprimento de onda λ_2 atinge a fenda de saída. O monocromador está ajustado para λ_2 e as duas fendas são idênticas em largura. A imagem da fenda de entrada apenas preenche a fenda de saída. A movimentação do monocromador para os ajustes de λ_1 ou λ_3 resulta em movimentação da imagem completamente para fora da fenda. A parte inferior da Figura 7-22 mostra um gráfico da potência radiante emitida em função do ajuste do monocromador. Observe que a *largura da banda* é definida como o deslocamento do ajuste do monocromador (em unidades de comprimento de onda, ou algumas vezes em unidades de cm^{-1}) necessário para mover a imagem da fenda de entrada através da fenda de saída. Se fosse empregada radiação policromática, este também representaria a distribuição de comprimentos de onda na fenda de saída para um dado ajuste do monocromador.

A *largura efetiva da banda*, que é a metade da largura de banda quando as fendas são idênticas, é tomada como o intervalo dos comprimentos de onda que sai do monocromador a um dado ajuste de comprimento de onda. A largura efetiva da banda pode ser relacionada com a dispersão linear recíproca escrevendo-se a Equação 7-8 na forma

$$D^{-1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta y}$$

onde $\Delta\lambda$ e Δy são intervalos finitos de comprimento de onda e de distância ao longo do plano focal, respectivamente. Como mostra a Figura 7-22, quando Δy é igual à largura da fenda w, $\Delta\lambda$ é a largura de banda efetiva. Isto é

$$\Delta\lambda_{ef} = wD^{-1} \qquad (7\text{-}17)$$

A Figura 7-23 ilustra a relação entre a largura efetiva da banda de um instrumento e sua habilidade em resolver picos espectrais. A fenda de saída de um monocromador de rede é iluminada por um feixe composto de apenas três linhas igualmente espaçadas em comprimento de onda, λ_1, λ_2 e λ_3; considere que todas as linhas têm a mesma intensidade. No alto da figura, a largura de banda efetiva do instrumento é exatamente igual à diferença entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 ou λ_2 e λ_3. Quando o monocromador está ajustado em λ_2, a radiação desse comprimento de onda apenas preenche a fenda. A movimentação do monocromador em qualquer direção diminui a intensidade transmitida de λ_2, mas aumenta a intensidade de uma das outras linhas em quantidade equivalente. Como mostra a linha contínua no gráfico à direita, nenhuma resolução espectral dos três comprimentos de onda é alcançada.

No desenho do meio da Figura 7-23, a largura de banda efetiva do instrumento foi reduzida estreitando-se as aberturas das fendas de entrada e saída a três quartos de suas dimensões originais. A linha contínua no gráfico à direita mostra a resolução parcial das três linhas resultantes. Quando a largura de banda efetiva é reduzida para metade da diferença de comprimento de onda entre os três feixes, atinge-se a resolução completa, como mostra o desenho na parte inferior. Assim, a completa resolução de duas linhas é factível somente se a largura das fendas for ajustada de forma que a largura de banda efetiva do monocromador seja metade da diferença entre os comprimentos de onda das linhas.

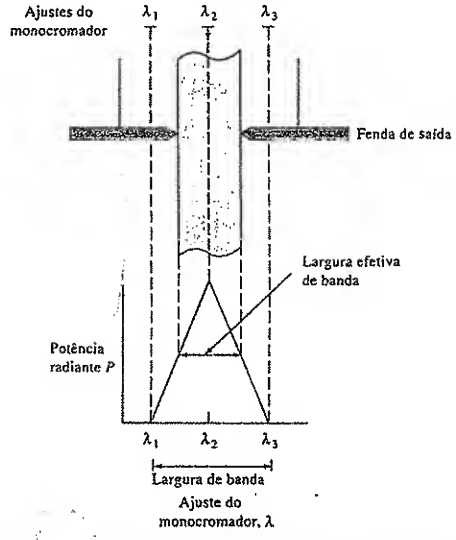


Figura 7-22 Iluminação de uma fenda de saída por uma radiação monocromática λ_2 em vários ajustes do monocromador. As fendas de entrada e de saída são idênticas.

EXEMPLO 7-2

Um monocromador de rede com dispersão linear recíproca de 1,2 nm/mm será usado para separar as linhas de sódio a 589,0 e 589,6 nm. Teoricamente, que largura de fenda deveria ser usada?

A completa resolução das duas linhas requer

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{1}{2}(589{,}6 - 589{,}0) = 0{,}3\,\text{nm}$$

Substituindo-se na Equação 7-15 após rearranjo nos dá

$$w = \frac{\Delta\lambda_{eff}}{D^{-1}} = \frac{0{,}3\,\text{nm}}{1{,}2\,\text{nm/mm}} = 0{,}25\,\text{mm}$$

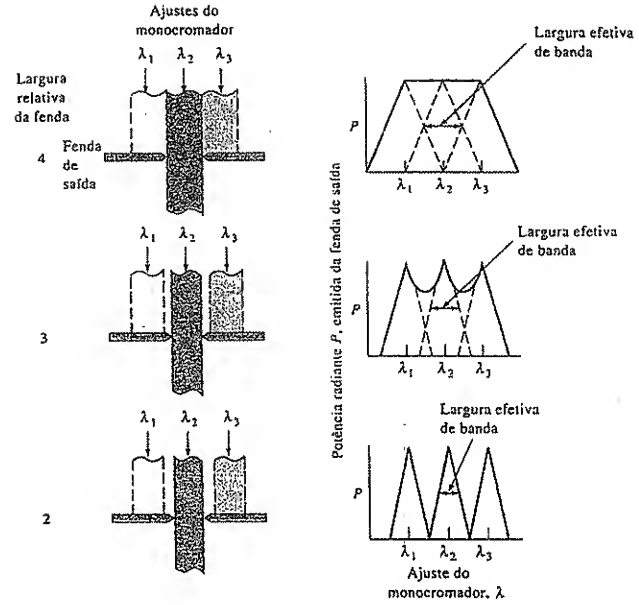


Figura 7-23 Efeito da largura da fenda sobre os espectros. A fenda de entrada é iluminada com λ_1, λ_2 e λ_3 apenas. As fendas de entrada e saída são idênticas. Os gráficos à direita mostram as variações na potência emitida à medida que se ajusta o monocromador.

É importante observar que as larguras de fenda calculadas como no Exemplo 7-2 são teóricas. Imperfeições, que estão presentes na maioria dos monocromadores, fazem com que sejam usadas larguras de fenda mais estreitas que as exigidas teoricamente para se obter a resolução desejada.

A Figura 7-24 mostra o efeito da largura de banda em espectros experimentais para o vapor de benzeno. Observe que o espectro apresenta-se mais detalhado à medida que se ajusta à fenda tornando-a mais estreita e, portanto, resultando em uma largura de banda mais estreita.

Escolha da Largura de Banda

A largura de banda efetiva de um monocromador depende da dispersão da rede ou do prisma, bem como da largura das fendas de entrada e de saída. A maioria dos monocromadores está equipada com fendas variáveis, de forma que a largura efetiva da banda pode ser alterada. O uso da largura de fenda mínima é desejável quando é necessária a resolução de bandas estreitas de emissão ou absorção. Por outro lado, o estreitamento das fendas é acompanhado por uma redução acentuada na potência radiante disponível, e uma medida precisa dessa potência torna-se difícil. Dessa forma, larguras de fenda maiores podem ser usadas para análises quantitativas em vez de qualitativas, nas quais o detalhamento espectral é mais importante.

7D RECIPIENTES DAS AMOSTRAS

Recipientes para as amostras são necessários para todos os tipos de estudos espectroscópicos, com exceção da espectroscopia de emissão. Da mesma forma que os elementos ópticos dos monocromadores, as *celas* ou *células* ou, ainda, *cubetas* que contêm as amostras devem ser feitas de material transparente à radiação na região espectral de interesse. Assim, como mostra a Figura 7-2, para a região ultravioleta (abaixo de 350 nm) devem ser usados quartzo ou sílica fundida; ambas as substâncias são transparentes também na região visível e até 3 μm, na região do infravermelho. Vidros de silicato podem ser usados na região entre 350 e 2.000 nm. Recipientes de plástico também têm aplicação na região visível. Cloreto de sódio cristalino é a substância mais comumente usada para janelas de celas na região do infravermelho; outros materiais transparentes ao infravermelho listados na Figura 7-2 podem também ser usados para esse propósito.

7E TRANSDUTORES DE RADIAÇÃO

7E-1 Introdução

Nos primeiros instrumentos espectroscópicos, os detectores eram o olho humano ou uma placa ou filme fotográfico. Esses meios de detecção foram suplantados por transdutores,

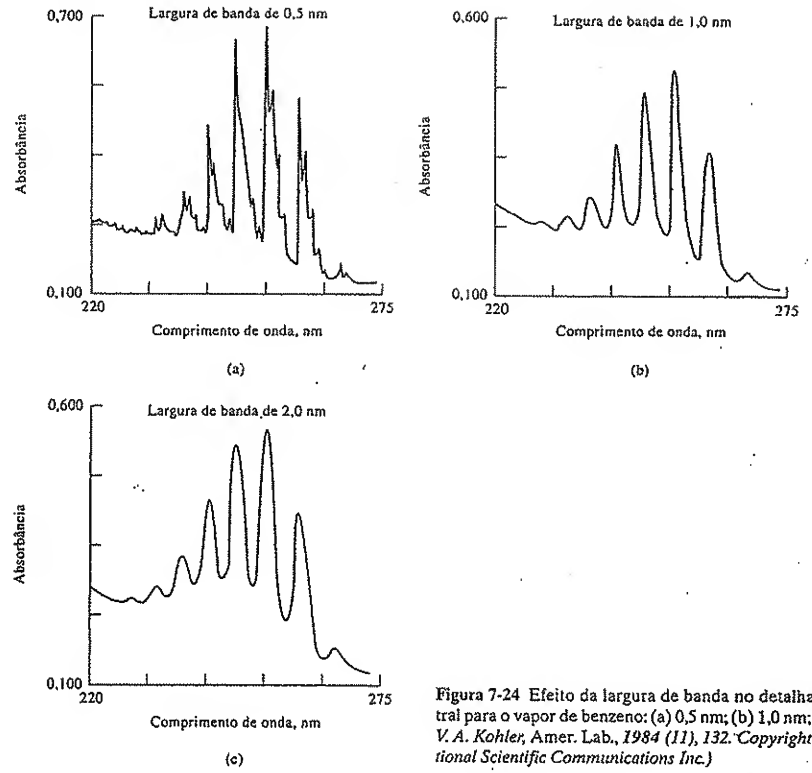


Figura 7-24 Efeito da largura de banda no detalhamento espectral para o vapor de benzeno: (a) 0,5 nm; (b) 1,0 nm; (c) 2,0 nm *(de V. A. Kohler,* Amer. Lab., *1984 (11), 132. Copyright 1984 International Scientific Communications Inc.)*

que convertem energia radiante em sinais elétricos; nossa discussão estará restrita a esses detectores mais modernos.

Propriedades do Transdutor Ideal

O transdutor ideal deveria apresentar uma alta sensibilidade, uma alta relação sinal-ruído e uma resposta constante sobre um intervalo considerável de comprimentos de onda. Além disso, deveria apresentar um tempo de resposta rápido e sinal de saída igual a zero na ausência de iluminação. Finalmente, o sinal elétrico produzido pelo transdutor deveria ser diretamente proporcional à potência radiante P. Isto é,

$$S = kP \qquad (7\text{-}18)$$

onde S é a resposta elétrica em termos de corrente ou voltagem e k é a calibração da sensibilidade (Seção 1D-2).

Muitos transdutores reais exibem uma resposta pequena e constante, conhecida como *corrente residual*, na ausência de radiação. Para esses transdutores, a resposta é descrita pela relação

$$S = kP + k_d \qquad (7\text{-}19)$$

onde k_d representa a corrente residual, que é normalmente constante ao longo de períodos curtos de medida. Instrumentos com transdutores que produzem uma corrente residual são geralmente equipados com circuitos de compensação que reduzem o valor de k_d a zero; e então a Equação 7-18, pode ser aplicada.

Tipos de Transdutores de Radiação[19]

Como indicado na Figura 7-3b, dois tipos gerais de transdutores de radiação são encontrados: um responde a fótons e outro ao calor. Todos os transdutores fotônicos (também chamados de detectores *fotoelétricos* ou detectores quânticos) têm uma superfície ativa, que é capaz de absorver radiação. Em alguns tipos, a energia absorvida provoca emissão de elétrons e formação de fotocorrente. Em outros, a radiação promove os elétrons para as bandas de condução; a detecção neste caso está baseada no aumento da condutividade resultante (*fotocondução*). Transdutores fotônicos são amplamente utilizados para medidas de radiação ultravioleta, visível e no infravermelho próximo. Quando são aplicados para radiação de comprimento de onda muito maiores que 3 μm, devem ser resfriados à temperatura de gelo seco ou de nitrogênio líquido, para evitar interferência do ruído térmico de fundo. Transdutores fotoelétricos diferem dos transdutores térmicos porque no primeiro, o sinal elétrico resulta de uma série de eventos individuais (absorção de fótons isolados), cuja probabilidade pode ser descrita com o uso da estatística. Em contraste, os transdutores térmicos, que são largamente empregados para a detecção de radiação infravermelha, respondem à potência média da radiação incidente.

Como demonstrado na Seção 5B-2, a distinção entre transdutores fotônicos e térmicos é importante, pois o ruído *shot* freqüentemente limita o comportamento do primeiro, enquanto o ruído de fundo térmico limita o último. Como conseqüência, os erros indeterminados associados aos dois tipos de transdutores são fundamentalmente diferentes.

A Figura 7-25 mostra a resposta espectral relativa dos vários tipos de transdutores que são úteis nas espectroscopias infravermelha, visível e ultravioleta. A função ordenada é inversamente relacionada ao ruído dos transdutores e diretamente relacionada à raiz quadrada de sua área superficial. Note que a sensibilidade relativa dos transdutores térmicos (curvas H e I) é independente do comprimento de onda, mas significantemente menor que a sensibilidade dos transdutores fotoelétricos. Por outro lado, os transdutores fotônicos, em geral, estão longe do ideal no que diz respeito a uma resposta constante *versus* comprimento de onda.

[19] Para uma discussão sobre detectores de radiação, veja E. L. Dereniak and D. G. Crowe, *Optical Radiation Detectors.* New York: Wiley, 1984; F. Grum and R. J. Becherer, *Optical Radiation Measurements,* Vol. 1. New York: Academic Press, 1979; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis,* pp. 106-117. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1988.

Biblioteca Central/UEPB

7E-2 Transdutores Fotônicos

Vários tipos de transdutores fotônicos estão disponíveis, incluindo: (1) células fotovoltaicas, nas quais a energia radiante gera uma corrente na interface entre uma camada de material semicondutor e um metal; (2) fototubos, nos quais a radiação provoca emissão de elétrons de uma superfície sólida fotossensível; (3) tubos fotomultiplicadores, que contêm superfície fotoemissora, além de várias superfícies adicionais que emitem uma cascata de elétrons quando atingidas por elétrons provenientes da área fotossensível; (4) transdutores de fotocondutividade, nos quais a absorção de radiação por um semicondutor produz elétrons e lacunas, que levam ao aumento da condutividade; (5) fotodiodos de silício, nos quais os fótons aumentam a condutância ao longo de uma junção *pn* reversamente polarizada; e (6) transdutores de transferência de carga, nos quais as cargas desenvolvidas em um cristal de silício, como resultado de absorção de fótons, são coletadas e medidas.[20]

[20] Para uma comparação de características de desempenho dos três transdutores fotônicos mais usados e sensíveis, denominados fotomultiplicadoras, diodos de silício e dispositivos de transferência de carga, veja W. E. L. Grossman, *J. Chem. Educ.*, 1989, *66*, 697.

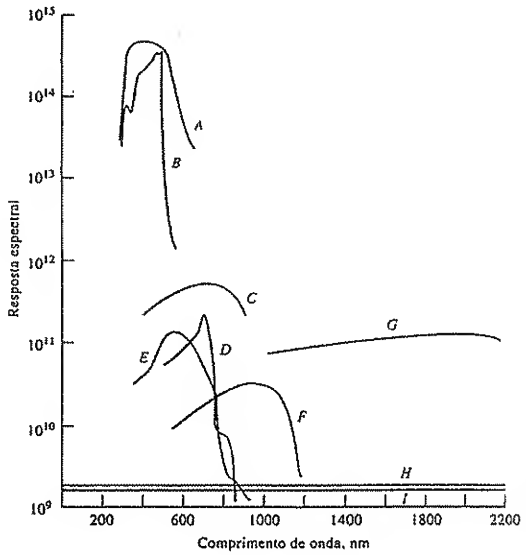


Figura 7-25 A resposta relativa dos vários tipos de transdutores fotoelétricos (*A*-*G*) e transdutores de calor (*H*, *I*): *A*, fotomultiplicadora; *B*, fotocondutividade do CdS; *C*, célula fotovoltaica de GaAs; *D*, célula de fotocondutividade de CdSe; *E*, célula fotovoltaica de Se/SeO; *F*, fotodiodo de silício; *G*, fotocondutividade do PbS; *H*, termopar; *I*, célula Golay *(adaptado de P. W. Druse, L. N. McGlauchlin e R. B. Quistan,* Elements of Infrared Technology, *pp. 424-425. New York: Wiley, 1962; reproduzido com a permissão de John Wiley & Sons Inc.)*

Células Fotovoltaicas ou Células de Barreiras em Camadas

A célula fotovoltaica é um dispositivo simples usado para detectar e medir radiação na região do visível. Uma célula típica tem sensibilidade máxima em torno de 550 nm; a resposta decai para algo em torno de 10% do máximo em 350 e em 750 nm (veja Figura 7-25E). Sua faixa de resposta se aproxima a do olho humano.

A célula fotovoltaica consiste de um eletrodo plano de cobre ou ferro sobre o qual é depositada uma camada de material semicondutor, como o selênio (veja Figura 7-26). A superfície externa do semicondutor é coberta com um filme metálico fino transparente, de ouro ou prata, que serve como um eletrodo secundário ou coletor; o arranjo todo é protegido por um envoltório transparente. Quando radiação de energia suficiente atinge o semicondutor, as ligações covalentes são quebradas, resultando na formação de elétrons de condução e lacunas. Os elétrons migram então através do filme metálico e as lacunas através da base sobre a qual está depositado o semicondutor. Os elétrons liberados estão livres para migrar através do circuito externo para interagir com estas lacunas. O resultado é uma corrente elétrica de magnitude proporcional ao número de fótons que atingem a superfície semicondutora. Comumente, as correntes produzidas por uma célula fotovoltaica são grandes o bastante para serem medidas com um microamperímetro; se a resistência do circuito externo for mantida pequena (< 400 Ω), a fotocorrente é diretamente proporcional à potência da radiação que atinge a célula. Correntes da ordem de 10 a 100 μA são típicas.

A célula de barreira em camadas constitui um meio robusto e de baixo custo para a medida de potência radiante. Não é necessária uma fonte externa de energia elétrica. Por outro lado, a baixa resistência interna da célula torna a amplificação de seu sinal de saída menos conveniente. Como conseqüência, embora a célula de barreira em camadas forneça uma resposta, que para altos níveis de iluminação, pode ser prontamente medida, em níveis baixos de iluminação, a mesma sofre de falta de sensibilidade. Outra desvantagem das células de barreira em camadas é que estas apresentam *fadiga*, o que provoca diminuição progressiva de sua corrente de saída durante a iluminação continuada; um projeto apropriado dos circuitos e a escolha de condições experimentais minimizam esse efeito. Células tipo barreira têm uso em instrumentos simples e portáteis, nos quais a robustez e a simplicidade e baixos custos são importantes. Para análises de rotina, esses instrumentos, com freqüência, fornecem dados analíticos perfeitamente confiáveis.

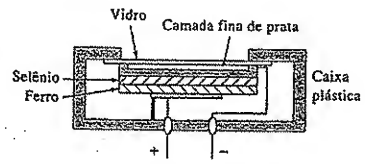


Figura 7-26 Esquema de uma célula típica de barreiras em camadas.

Fototubos a Vácuo[21]

Um segundo tipo de dispositivo fotoelétrico é o fototubo a vácuo, que consiste de um cátodo semicilíndrico e um ânodo filamentar, selados dentro de um envoltório evacuado e transparente (veja Figura 7-27). A superfície côncava do eletrodo é coberta por uma camada de material fotoemissor (Seção 6C-1) que tende a emitir elétrons quando é irradiada. Quando se aplica um potencial aos eletrodos, os elétrons emitidos fluem para o filamento anódico, gerando uma fotocorrente que é, em geral, um décimo daquela associada a uma célula fotovoltaica para uma dada energia radiante. Em contraste, no entanto, a amplificação é facilmente conseguida, uma vez que o fototubo tem uma alta resistência elétrica.

O número de elétrons ejetados de uma superfície fotoemissora é diretamente proporcional à potência radiante do feixe que atinge a superfície. À medida que o potencial aumenta, ao longo dos dois eletrodos do tubo, a fração de elétrons emitidos que atingem o ânodo aumenta rapidamente; quando o potencial de saturação é atingido, essencialmente, todos os elétrons são coletados no ânodo. Então a corrente torna-se independente do potencial e diretamente proporcional à potência radiante. Geralmente, os fototubos são operados em um potencial de cerca de 90 V, que coincide com a região de saturação.

Uma variedade de superfícies fotoemissoras são usadas nos fototubos comerciais. Exemplos típicos são apresentados na Figura 7-28. Do ponto de vista do usuário, as superfícies fotoemissoras estão divididas em quatro categorias: altamente sensíveis, sensíveis ao vermelho, sensíveis ao ultravioleta e de resposta uniforme. Os cátodos mais sensíveis são os do tipo biálcali, como o de número 117 na Figura 7-28; eles são constituídos de potássio, césio e antimônio. Materiais sensíveis ao vermelho são formulações tipo multiálcalis (por exemplo Na/K/Cs/Sb), ou Ag/O/Cs. O comportamento deste último está indicado por S-11 na figura. Compostos de Ga/In/As estendem a região vermelha até 1,1 μm. A maioria dessas formulações são sensíveis ao ultravioleta, desde que o tubo seja equipado com janelas transparentes. Respostas uniformes são obtidas com compostos de Ga/As, denominado 128 na Figura 7-28.

[21] Para uma discussão sobre fototubos a vácuo e fotomultiplicadoras, veja F. E. Lytle, *Anal. Chem.*, 1974, *46*, 545A.

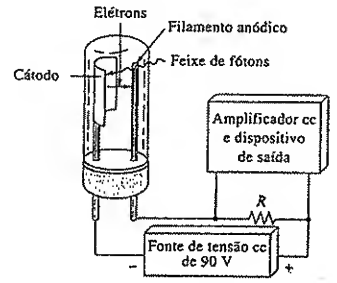


Figura 7-27 Um fototubo e um circuito acessório. A fotocorrente induzida pela radiação provoca uma queda de potencial ao longo de *R*, a qual é depois amplificada para atuar sobre um medidor ou registrador.

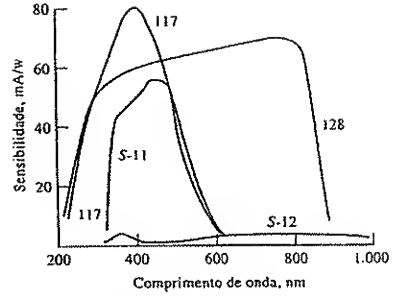


Figura 7-28 Resposta espectral de algumas superfícies fotoemissoras típicas *(de F. E. Lytle,* Anal. Chem., 1974, *46, 546A. Copyright 1974 American Chemical Society)*

Os fototubos geralmente produzem uma pequena corrente residual (veja a Equação 7-19) que resulta da emissão termicamente induzida de elétrons e da radioatividade natural do ^{40}K no revestimento de vidro do tubo.

Tubos Fotomultiplicadores ou Válvulas Fotomultiplicadoras

Para a medida de baixas potências radiantes, o tubo fotomultiplicador (em inglês *photomultiplier – tube* PMT) ou simplesmente fotomultiplicadora oferece vantagens sobre o fototubo comum.[22] A Figura 7-29 mostra um esquema desse tipo de dispositivo. A superfície que serve como fotocátodo tem composição similar às superfícies dos fototubos descritos na Figura 7-28 e emite elétrons quando exposta à radiação. O tubo contém também eletrodos adicionais (nove na Figura 7-29) chamados *dinodos*. O dinodo 1 é mantido a um potencial 90 V mais positivo que o do cátodo, e como conseqüência os elétrons são acelerados em direção ao mesmo. Quando atingem o dinodo, cada fotoelétron provoca a emissão de vários elétrons adicionais; estes, por sua vez, são acelerados em direção ao dinodo 2, que está 90 V mais positivo que o dinodo 1. Novamente, vários elétrons adicionais são emitidos para cada elétron que atinge a superfície. No instante em que esse processo tiver sido repetido nove vezes, 10^6 a 10^7 elétrons terão sido formados para cada fóton incidente; essa cascata é finalmente coletada no ânodo e a corrente resultante é então amplificada eletronicamente e medida.

Como mostra a Figura 7-25A, fotomultiplicadoras são altamente sensíveis às radiações visível e ultravioleta; além disso, elas têm tempo de resposta extremamente pequeno. Freqüentemente, a sensibilidade de um instrumento com uma fotomultiplicadora fica limitada por sua emissão de corrente residual. Uma vez que a emissão térmica é a fonte principal da corrente residual de elétrons, pode-se melhorar o desempenho de uma fotomultiplicadora com o resfriamento. De fato, correntes residuais térmicas podem ser realmente eliminadas resfriando-se o detector a –30° C. Revestimentos para transdutores, que podem ser resfriados através da circulação de um líquido resfriador apropriado, estão disponíveis comercialmente.

Tubos fotomultiplicadores estão limitados à medida de radiação de baixa potência, pois a luz intensa danifica irreversivelmente a superfície fotoelétrica. Por essa razão, o dispositivo é sempre acondicionado em compartimento escuro, e toma-se cuidado para eliminar a possibilidade da sua exposição à luz do dia, mesmo que momentaneamente, ou a outras luzes intensas. Com o circuito externo apropriado, os tubos fotomultiplicadores podem ser usados para detectar a chegada no fotocátodo de um único fóton.

Transdutores de Diodo de Silício

Um transdutor de diodo de silício consiste de uma junção *pn* inversamente polarizada formada em um *chip* de silício. Como mostra a Figura 7-30, a inversão da polarização cria uma camada de depleção que reduz a condutância da junção a praticamente zero. Se for permitida a incidência de radiação sobre o *chip*, no entanto, lacunas e elétrons são formados na camada de depleção e se deslocam pelo dispositivo produzindo uma corrente proporcional à potência radiante.

Diodos de silício são mais sensíveis que os fototubos de vácuo, mas menos sensíveis que os tubos fotomultiplicadores (veja a Figura 7-25*F*). Os fotodiodos respondem na faixa espectral em torno de 190 a 1.100 nm.

7E-3 Transdutores Fotônicos Multicanal[23]

O primeiro detector multicanal usado em espectroscopia foi uma placa fotográfica, ou uma tira de filme, que era colocada ao longo do comprimento do plano focal de um espectrômetro, de forma que todas as linhas em um espectro pudessem ser registradas simultaneamente. A detecção fotográfi-

[22] Para uma discussão detalhada sobre teoria e aplicações das fotomultiplicadoras, veja R. W. Engstrom, *Photomultiplier Handbook*, Lancaster, PA: RCA Corporation, 1980.

[23] Para uma discussão sobre detectores fotônicos multicanal, veja Y. Talmi, *Appl. Spectrosc.*, 1982, *36*, 1; W. E. Grossman, *J. Chem. Educ.*, 1989, *66*, 697; J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, *24*, 59; D. G. Jones, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 1057A.

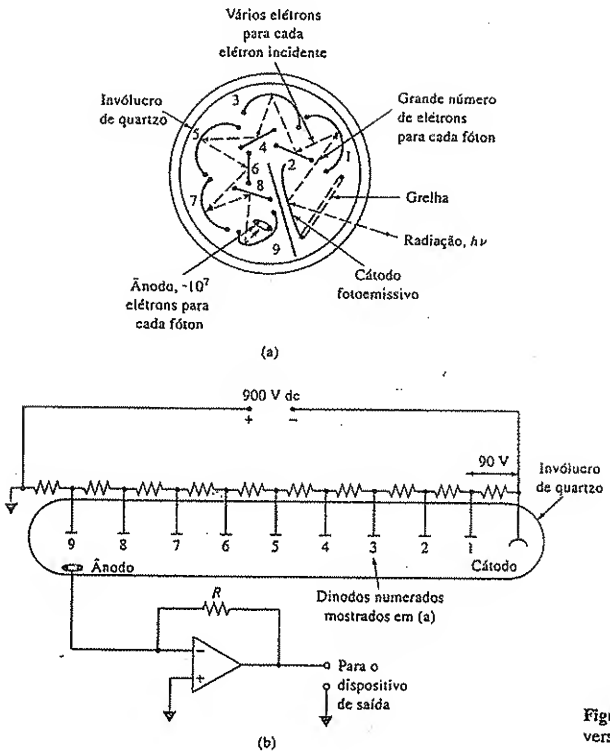


Figura 7-29 Tubo fotomultiplicador: (a) seção transversal do tubo e (b) circuito elétrico.

ca é relativamente sensível, com algumas emulsões respondendo desde 10 a 100 fótons. A limitação principal desse tipo de detector, no entanto, é o tempo necessário para a revelação da imagem do espectro e a conversão do escurecimento da emulsão em intensidades de radiação.

Transdutores multicanal modernos consistem em um arranjo de diminutos elementos fotoelétricos sensíveis distribuídos linearmente ou em padrão bidimensional sobre um único *chip* semicondutor. O *chip*, que normalmente é de silício e tem dimensão de poucos milímetros de lado, também contém circuitos eletrônicos que possibilitam a determinação do sinal elétrico de saída de cada um dos elementos fotossensíveis simultaneamente ou seqüencialmente. Para fins de estudos espectroscópicos, um transdutor multicanal é geralmente colocado no plano focal de um espectrômetro de forma que vários elementos do espectro dispersado possam ser transduzidos e medidos simultaneamente.

Nos dias atuais, três tipos de dispositivos multicanal são usados em instrumentos espectroscópicos comerciais: *arranjos de fotodiodos*, *dispositivos de injeção de carga* e *dispositivos de carga acoplada*. Os arranjos de fotodiodos são transdutores unidimensionais nos quais os elementos fotossensíveis estão dispostos em linha sobre a face do transdutor. Em contraste, os elementos fotossensíveis individuais dos transdutores de injeção de cargas e de carga acoplada são geralmente dispostos em arranjos bidimensionais. Os transdutores de injeção de cargas e de carga acoplada funcionam coletando cargas fotogeradas em várias áreas da superfície do transdutor e então medindo a quantidade de carga acumulada em um breve período. Em ambos, a medida é realizada pela transferência da carga da área de coleta para a área de detecção. Por essa razão, os dois tipos de transdutores são às vezes chamados de *dispositivos de transferência de carga*. Eles têm grande uso como transdutores de imagem para aplicações em televisão e em astronomia.

Arranjos de Fotodiodos

Em um arranjo de fotodiodos, os elementos fotossensíveis individuais são pequenos fotodiodos de silício, cada um consistindo em uma junção *pn* reversamente polarizada (veja a seção anterior). Os fotodiodos individuais são parte de um circuito integrado em alta escala formado sobre um único *chip* de silício. A Figura 7-31 mostra a geometria da região superficial de alguns poucos elementos do transdutor. Cada elemento consiste de uma barra tipo *p*, difundida em um

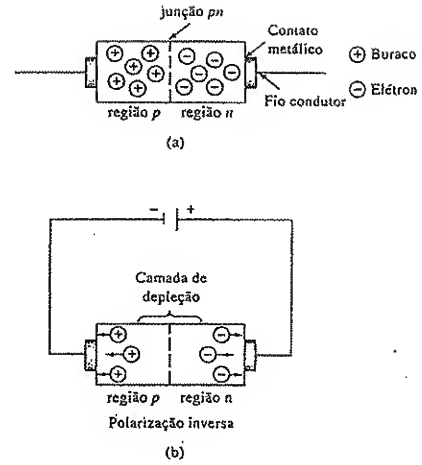


Figura 7-30 (a) Esquema de um diodo de silício. (b) Formação da camada de depleção, que previne o fluxo de eletricidade sob polarização reversa.

substrato de silício tipo *n* que resulta em uma superfície que consiste de uma série de elementos dispostos lado a lado, com dimensões típicas de 2,5 por 0,025 mm (Figura 7-31b). A luz incidente nesses elementos cria cargas nas regiões *p* e *n*. As cargas positivas são coletadas e armazenadas nas barras tipo *p* para integração subseqüente (as cargas formadas nas regiões *n* dividem-se proporcionalmente entre as duas regiões *p* adjacentes). O número de elementos transdutores em um *chip* varia de 64 a 4.096, sendo 1.024 o mais largamente utilizado.

O circuito integrado que compõe um arranjo de diodos também contém um capacitor de armazenagem e uma chave para cada diodo, bem como um circuito para monitorar seqüencialmente os circuitos individuais capacitor-diodo. A Figura 7-32 mostra um diagrama simplificado sobre a disposição desses componentes. Note que, em paralelo a cada fotodiodo, há um capacitor de armazenagem de 10 pF. Cada par diodo-capacitor é conectado seqüencialmente a uma linha de saída comum através do registrador de deslocamento de N *bits* e pelas chaves-transistor. O registrador de deslocamento fecha seqüencialmente cada uma dessas chaves momentaneamente, fazendo com que o capacitor seja carregado a – 5 V, o que então gera uma polarização reversa ao longo da junção *pn* do detector. A radiação que incide sobre a camada de depleção tanto na região *p* quanto na região *n* forma cargas (elétrons e lacunas), as quais criam uma corrente que descarrega parcialmente o capacitor no circuito. A carga do capacitor perdida dessa forma é reposta no próximo ciclo. A corrente de cargas resultante é integrada pelo circuito pré-amplificador, que produz uma voltagem proporcional à intensidade radiante. Após a amplificação, o sinal analógico do pré-amplificador passa para um conversor analógico-digital e para um microprocessador que controla o dispositivo de saída.

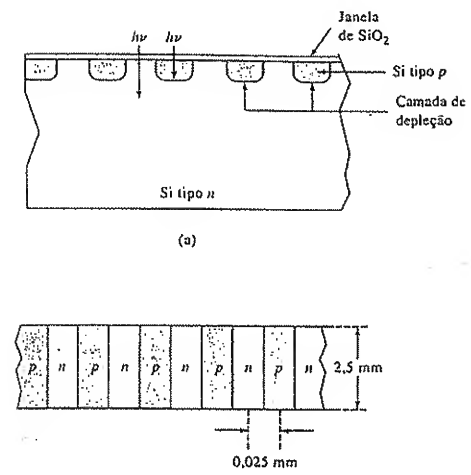


Figura 7-31 Um detector de arranjo linear de diodos reversamente polarizados: (a) corte transversal e (b) vista de cima.

Na utilização do transdutor de arranjo de diodos, a largura da fenda do espectrofotômetro é geralmente ajustada para que a imagem da fenda de entrada apenas cubra a área da superfície de um dos diodos que compõem o arranjo. Assim, a informação obtida é equivalente àquela registrada durante a varredura com um espectrofotômetro tradicional. Com o arranjo, no entanto, as informações sobre todo o espectro são acumuladas simultaneamente e em elementos discretos, em vez de continuamente.

Alguns dos transdutores de fotocondução mencionados na seção anterior podem também ser fabricados com arranjos lineares para o uso na região do infravermelho.

Dispositivos de Transferência de Carga

Os arranjos de fotodiodo não conseguem se equiparar em desempenho com os tubos fotomultiplicadores no que diz respeito à sensibilidade, à faixa dinâmica e à relação sinal-ruído. Dessa forma, seu uso tem sido limitado a experimentos nos quais as vantagens dos multicanais compensam suas limitações. Em contraste, as características de desempenho dos dispositivos de transferência de carga parecem aproximar-se daquelas das fotomultiplicadoras, somando-se às vantagens do multicanal. Como conseqüência, esse tipo de transdutor tem aparecido em número cada vez maior em

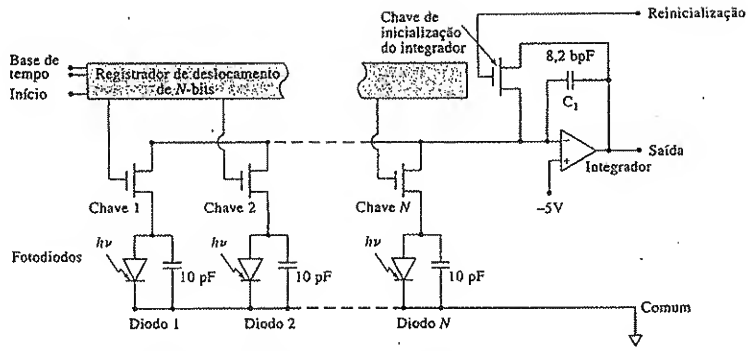


Figura 7-32 Diagrama mostrando um arranjo de fotodiodos em um *chip* detector.

instrumentos espectroscópicos modernos.[24] Uma outra vantagem dos dispositivos de transferência de carga é que eles são bidimensionais, uma vez que os elementos transdutores são dispostos em linhas e colunas. Por exemplo, um detector que descreveremos na próxima seção consiste de 244 linhas de elementos transdutores cada uma composta por 388 elementos detectores, resultando em um arranjo bidimensional de 19.672 transdutores individuais, ou *pixels*, em um *chip* de silício com dimensões de 6,5 mm por 8,7 mm. Com esse dispositivo, é possível registrar simultaneamente um espectro bi-dimensional inteiro obtido em um espectrômetro echelle (Figura 7-21).

Dispositivos de transferência de carga operam de forma muito semelhante a um filme fotográfico, no sentido em que estes integram a informação dos sinais conforme são atingidos pela rádiação. A Figura 7-33 mostra a seção transversal de um dos *pixels* que compõem um arranjo de transferência de carga. Nesse caso, o *pixel* consiste de dois eletrodos condutores que repousam sobre uma camada isolante de sílica (note que um *pixel*, em alguns dispositivos de transferência de carga, pode ser composto de mais de dois eletrodos). Essa camada de sílica separa os eletrodos de uma região de silício dopado tipo *n*. Este arranjo constitui um capacitor metal-óxido-semicondutor (MOS) que armazena as cargas formadas quando a rádiação atinge o silício dopado. Quando, como mostrado, uma carga negativa é aplicada aos eletrodos, é criada sob os eletrodos uma região de inversão de cargas, que é energeticamente favorável para o armazenamento das lacunas. As lacunas móveis criadas pela absorção de fótons migram e então se acumulam nessa região. Tipicamente, essa região, chamada de *poço de potencial*, é capaz de armazenar 10^5 a 10^6 cargas antes de extravasarem para o *pixel* adjacente. Na figura, um eletrodo é mostrado como mais negativo que o outro, tornando mais favorável o acúmulo de cargas sob este eletrodo. A quantidade de cargas geradas durante a exposição à radiação pode ser medida de duas formas. Em um *dispositivo de injeção de cargas*, é medida a variação de voltagem resultante do movimento de cargas da região sob um eletrodo até a região sob o outro. Em um *dispositivo de carga acoplada*, a carga se move em direção a um amplificador sensível à carga para ser medida.

Dispositivos de Injeção de Carga. A Figura 7-34 mostra um diagrama simplificado no qual podem ser observadas as etapas envolvidas na coleta, no armazenamento e na medida da carga gerada quando um *pixel* de um semicondutor é exposto a fótons. Para monitorar a intensidade da radiação que atinge o elemento sensor, os potenciais aplicados aos capacitores são cíclicos como mostrado nos passos de (a) até (d) na figura. Na etapa (a), potenciais negativos são aplicados aos dois eletrodos, o que leva à formação dos poços de potencial que coletam e armazenam as lacunas formadas na camada *n* pela absorção de fótons. Pelo fato de o eletrodo à direita ter um potencial mais negativo, todas as lacunas

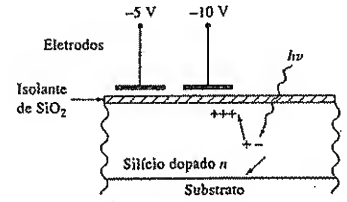


Figura 7-33 Corte transversal de um detector de transferência de cargas, no modo de integração de cargas. A lacuna positiva produzida pelo fóton *hν* é coletada sob o eletrodo negativo.

[24] Para detalhes sobre dispositivos de transferência de carga, veja J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, *24*, 59; J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims e M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 282A, 327A; *Charge-Transfer Devices in Spectroscopy*, J. V. Sweedler, K. L. Ratzlaff e M. B. Denton, Eds. New York: Wiley, 1994.

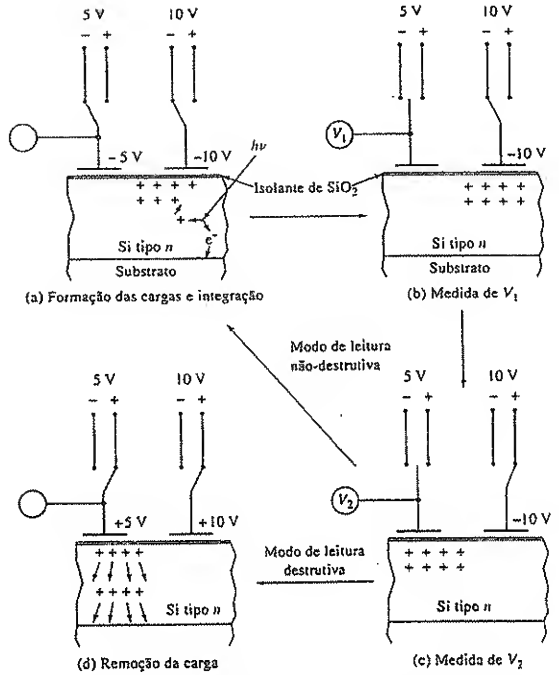


Figura 7-34 Ciclo de operação de um dispositivo de injeção de cargas: (a) produção e armazenamento de carga, (b) primeira medida de carga, (c) segunda medida de carga, após a transferência de carga, (d) reinjeção de carga no semicondutor.

estão inicialmente retidas sob este eletrodo. A magnitude da carga coletada em um curto intervalo de tempo é determinada nas etapas (b) e (c). Em (b), o potencial do capacitor da esquerda (V_1) é determinado após a remoção do potencial a ele aplicado. No passo (c), as lacunas acumuladas no eletrodo da direita são transferidas para o poço de potencial sob o eletrodo à esquerda, pela mudança do potencial aplicado ao primeiro, de negativo para positivo. O novo potencial do eletrodo V_2 é então medido. A magnitude da carga acumulada é determinada a partir da diferença de potencial ($V_1 - V_2$). No passo (d), o detector retorna ao seu estado original, pela aplicação de potenciais positivos a ambos os eletrodos, o que faz com que os buracos migrem na direção do substrato. Como alternativa ao passo (d), no entanto, o detector pode retornar à condição mostrada em (a) sem perda da carga já acumulada. Esse processo é chamado *modo leitura não-destrutiva*. A maior vantagem dos dispositivos de injeção de carga em relação aos dispositivos de carga acoplada é que podem ser feitas medidas sucessivas enquanto a integração está acontecendo.

Como acontecia com o detector de arranjo de diodos, o *chip* que contém o arranjo dos elementos transdutores de injeção de cargas também contém circuitos integrados apropriados para realizar as etapas de ciclagem e medida.

Dispositivo de Carga Acoplada. Os dispositivos de carga acoplada são comercializados por diversos fabricantes, em uma variedade de formas e configurações. A Figura 7-35a ilustra o arranjo de detectores individuais em um arranjo típico composto de 512 × 320 *pixels*. Observe que, nesse caso, o semicondutor é formado por silício tipo *p* e o capacitor é polarizado positivamente, de forma que os elétrons formados pela absorção de radiação concentram-se no poço sob o eletrodo, enquanto as lacunas movem-se da camada tipo *n* para o substrato. Observe também que cada *pixel* é composto por três eletrodos (denominados 1, 2 e 3 na Figura 7-35b) em vez dos dois eletrodos do dispositivo de injeção de cargas. Para se medir a carga acumulada, um circuito sincronizado de três fases operando no sentido horário é usado para deslocar a carga para a direita passo a passo, para o registrador de deslocamento de alta velocidade mostrado na Fi-

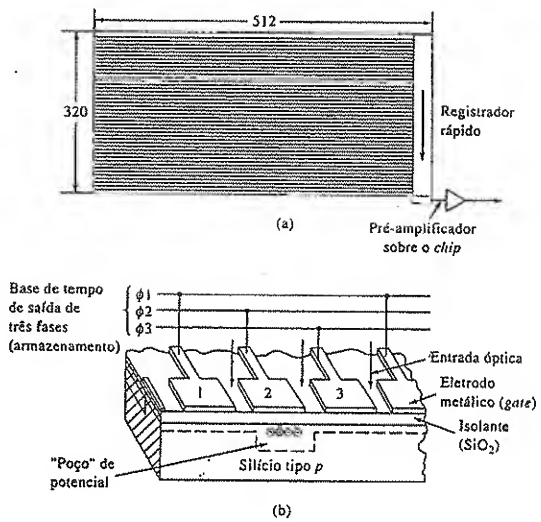


Figura 7-35 Um arranjo de dispositivo de carga acoplada: (a) arranjo de 512 × 320 *pixels* e (b) desenho esquemático dos detectores individuais.

gura 7-35a. As cargas são então transferidas para baixo, para um pré-amplificador, e então para o dispositivo de saída. Assim, é realizada uma varredura linha a linha da superfície do detector. Em contraste com o dispositivo de injeção de cargas, a leitura, neste caso, neutraliza a carga acumulada. O dispositivo de carga acoplada oferece a vantagem de maior sensibilidade a baixos níveis de luminosidade. Uma desvantagem em alguns casos, no entanto, é a natureza destrutiva do processo de leitura.

7E-4 Transdutores de Fotocondutividade

Os transdutores mais sensíveis para monitoração de radiação na região do infravermelho próximo (0,75 a 3 μm) são semicondutores cuja resistência diminui à medida que absorvem radiação nesta região. A região útil dos fotocondutores pode ser aumentada para a região do infravermelho distante através do resfriamento, para suprimir os ruídos provenientes das transições termicamente induzidas entre níveis energéticos próximos. Essa aplicação dos fotocondutores é importante nos instrumentos de transformada de Fourier para o infravermelho. Os semicondutores cristalinos são formados a partir de sulfetos, selenetos e antimonietos de metais, tais como chumbo, cádmio, gálio e índio. A absorção da radiação por esses materiais promove alguns de seu elétrons ligados a um estado energético no qual eles estão livres para conduzir eletricidade. A variação resultante na condutividade pode então ser medida com um circuito como aquele mostrado na Figura 3-10a.

O sulfeto de chumbo é o material fotocondutor mais utilizado e oferece a vantagem de poder ser usado à temperatura ambiente. Transdutores de sulfeto de chumbo são sensíveis na região entre 0,8 e 3 μm (12.500 a 3.300 cm^{-1}). Uma fina camada desse material é depositada sobre placas de vidro ou de metal para formar a cela. O dispositivo todo é então selado dentro de um recipiente evacuado para proteger o semicondutor de reações com a atmosfera. A sensibilidade de transdutores de sulfeto de cádmio, seleneto de cádmio e sulfeto de chumbo é mostrada através das curvas *B*, *D* e *G* na Figura 7-25.

7E-5 Transdutores Térmicos[25]

Os fototransdutores já discutidos geralmente não são aplicáveis na região do infravermelho, pois os fótons nessa região não possuem energia suficiente para provocar fotoemissão de elétrons. Então, transdutores térmicos ou transdutores baseados na fotocondução (veja a Seção 7E-4) deverão ser empregados. Nenhum destes é tão satisfatório quanto os transdutores fotônicos.

Nos transdutores térmicos, a radiação incide sobre um pequeno corpo negro e é absorvida; o aumento de temperatura resultante é então medido. A potência radiante de um feixe típico de infravermelho é minúsculo (10^{-7} a 10^{-9} W), de modo que a capacidade calorífica do elemento absorvedor deve ser a menor possível para ser produzida uma variação de temperatura detectável. Todos os esforços são empreendidos para minimizar o tamanho e a espessura do elemento

[25] Para uma boa discussão sobre transdutores de radiação óptica de todos os tipos, incluindo os detectores térmicos, veja E. L. Dereniak e G. D. Grove, *Optical Radiation Detectors*. New York: Wiley, 1984.

absorvedor e para concentrar todo o feixe infravermelho na sua superfície. Sob as melhores circunstâncias, as variações de temperatura são de alguns milésimos de um kelvin.

O problema de se medir radiação infravermelha por meios térmicos é acrescido devido ao ruído térmico do ambiente. Por essa razão, os detectores térmicos são acondicionados no vácuo e protegidos cuidadosamente da radiação térmica emitida por outros objetos próximos. Para minimizar ainda mais os efeitos de fontes externas de calor, o feixe proveniente da fonte é em geral modulado com um *chopper*. Dessa forma, o sinal a ser analisado, após a transdução, tem a freqüência do *chopper* e pode ser separado eletronicamente de ruídos externos, que em geral somente variam lentamente com o tempo.

Termopares

Em sua forma mais simples, um termopar consiste de um par de junções formado quando duas peças de metal, como o cobre, são fundidas em cada extremidade de um outro metal, como o constantan (como mostrado na Figura 3-11). Entre as duas junções, desenvolve-se um potencial que varia com a *diferença* de temperatura das junções.

A junção transdutora para infravermelho é formada a partir de fios muito finos de bismuto e antimônio, ou alternativamente pela evaporação dos metais sobre um suporte não-condutor. Em ambos os casos, a junção é enegrecida para aumentar sua capacidade de absorção de calor e selada dentro de uma câmara evacuada com uma janela transparente à radiação infravermelha.

A junção de referência, que é usualmente acondicionada na mesma câmara que a junção ativa, é projetada para ter uma capacidade de calor relativamente grande e é cuidadosamente blindada da radiação incidente. Como o sinal do analito é modulado com um *chopper*, somente a diferença na temperatura entre as duas junções é importante; por isso, a junção de referência não precisa ser mantida à temperatura constante. Para aumentar a sensibilidade, vários termopares podem ser conectados em série, fabricando-se o que é conhecido como *termopilha*.

Um termopar transdutor bem-projetado é capaz de responder a mudanças de temperatura de 10^{-6} K. Essa diferença corresponde à diferença potencial de 6 a 8 μV/μW. O termopar de um detector de infravermelho é um dispositivo de baixa impedância, que geralmente está ligado a um pré-amplificador diferencial de alta impedância, tal como o circuito baseado em transistor de efeito de campo (FET) mostrado na Figura 7-36. Um seguidor de voltagem, como o que é mostrado na Figura 3-7, também é usado como condicionador de sinal nos circuitos detectores de termopar.

Bolômetros

Um bolômetro é um tipo de termômetro de resistência construído com tiras de metal, como platina e níquel, ou com um semicondutor; os dispositivos mais recentes são freqüentemente chamados de *termistores*. Esses materiais exibem uma mudança relativamente grande na resistência em função da temperatura. O elemento sensível é mantido pequeno e enegrecido para absorver calor radiante. Os bolômetros não são tão utilizados quanto outros transdutores de infravermelhos na região do infravermelho médio. No entanto, um bolômetro de germânio operado a 1,5 K é praticamente o transdutor ideal para radiação na faixa de 5 a 400 cm^{-1} (2.000 a 25 μm).

Transdutores Piroelétricos

Os transdutores piroelétricos são construídos a partir de camadas monocristalinas de *materiais piroelétricos*, que são isolantes (materiais dielétricos) com propriedades térmicas e elétricas muito especiais. Sulfato de triglicina $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (usualmente deuterado ou com uma fração das glicinas substituídas por alanina) é o material

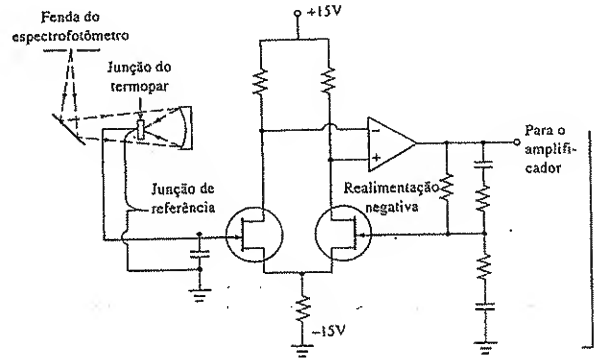


Figura 7-36 Termopar e pré-amplificador *(adaptado de G. W. Ewing, J. Chem. Educ., 1971, 48, A521; com permissão)*

piroelétrico mais importante usado na construção de transdutores de infravermelho.

Quando um campo elétrico é aplicado através de qualquer material dielétrico, ocorre polarização elétrica, cuja magnitude é função da constante dielétrica do material. Para a maioria dos dielétricos, essa polarização induzida diminui rapidamente, tendendo a zero quando o campo elétrico externo é removido. As substâncias piroelétricas, em contraste, retêm uma forte polarização dependente da temperatura após a remoção do campo. Assim, colocando-se o cristal piroelétrico entre dois eletrodos (um dos quais é transparente ao infravermelho), cria-se um capacitor dependente de temperatura. Mudando-se sua temperatura pela irradiação com radiação no infravermelho, altera-se a distribuição de cargas pelo cristal, o que cria uma corrente mensurável em um circuito elétrico externo que conecta os dois lados do capacitor. A magnitude dessa corrente é proporcional à área da superfície do cristal e à taxa de variação da polarização com a temperatura. Os cristais piroelétricos perdem sua polarização residual quando são aquecidos a uma temperatura chamada *ponto de Curie*. Para o sulfato de triglicina, o ponto de Curie é 47°C.

Transdutores piroelétricos exibem tempos de resposta rápidos o bastante para permitir que estes rastreiem as variações do sinal no domínio do tempo de um interferômetro. Por essa razão, a maioria dos espectrômetros de transformada de Fourier para o infravermelho emprega esse tipo de transdutor.

7F PROCESSADORES DE SINAL E DISPOSITIVOS DE SAÍDA

O processador de sinal é comumente um dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico do transdutor. Pode alterar o sinal de cc para ca (ou o contrário), mudar a fase do sinal e filtrá-lo para remover componentes indesejáveis. Além disso, o processador de sinais pode ser empregado para realizar operações matemáticas sobre o sinal, como diferenciação, integração ou conversão logarítmica.

Diversos tipos de dispositivos de saída são encontrados em instrumentos modernos. Alguns desses dispositivos incluem o medidor d'Arsonval, os medidores digitais, as escalas de potenciômetros, os registradores e os tubos de raios catódicos.

7F-1 Contagem de Fótons

A saída de uma fotomultiplicadora consiste de um pulso de elétrons para cada fóton que atinge a superfície do detector. Comumente, esse sinal analógico é filtrado para que sejam removidas flutuações indesejáveis devido ao aparecimento aleatório de fótons no fotocátodo e medidas como uma corrente ou voltagem cc. Se, no entanto, a intensidade da radiação for muito baixa para produzir uma relação sinal-ruído satisfatória, é possível, e muitas vezes vantajoso, converter o sinal analógico em uma seqüência de pulsos digitais que podem ser contados, conforme discutido na Seção 4C. Aqui, a potência radiante é proporcional ao número de pulsos por unidade de tempo, ao invés de uma corrente ou potencial médios. Uma medida desse tipo é chamada de *contagem de fótons*.

As técnicas de contagem têm sido utilizadas há muito tempo para medir a potência de feixes de raios X e de radiação produzida pelo decaimento de espécies radioativas (estas técnicas são abordadas detalhadamente nos Capítulos 12 e 32). A contagem de fótons tem sido aplicada também a radiações ultravioleta e visível.[26] Aqui, é empregada a saída de uma fotomultiplicadora. Na seção anterior foi dito que um único fóton que atinge o cátodo de uma fotomultiplicadora leva à produção de uma cascata de 10^6 a 10^7 elétrons, a qual produz um pulso de corrente que pode ser amplificado e contado.

Geralmente, o equipamento para contagem de fótons é similar ao mostrado na Figura 4-2, no qual um comparador rejeita os pulsos, a menos que eles excedam uma voltagem mínima pré-determinada. Os comparadores são úteis para essa tarefa, pois a corrente residual e os ruídos instrumentais são, em geral, significantemente menores que os pulsos de sinal, e assim não são contados; o resultado é uma melhoria na relação sinal-ruído.

A contagem de fótons tem algumas vantagens sobre o processamento analógico do sinal, incluindo melhoria na relação sinal-ruído, sensibilidade a baixos níveis de radiação, melhor precisão para um dado tempo de medida e sensibilidade reduzida às flutuações de temperatura e de voltagem da fotomultiplicadora. O equipamento necessário é, no entanto, mais complexo e caro; por isso, a técnica não tem sido tão utilizada para medidas rotineiras de absorção molecular nas regiões visível e ultravioleta. No entanto, ela tem se tornado o método de detecção de escolha para as espectrometrias de fluorescência, quimiluminescência e Raman, nas quais os níveis de potência radiante são baixos.

7G FIBRAS ÓPTICAS

No final dos anos 60, instrumentos analíticos começaram a aparecer no mercado contendo fibras ópticas para a transmissão de radiação e de imagens de um componente a outro do instrumento. Estes dispositivos úteis deram uma nova dimensão aos projetos de instrumentos ópticos.[27]

7G-1 Propriedades das Fibras Ópticas

As fibras ópticas são filamentos finos de vidro ou de plástico, capazes de transmitir radiação por distâncias de várias centenas de metros ou mais. O diâmetro dessas fibras varia de 0,05 μm até 0,6 cm. Em situações nas quais são transmitidas imagens, são utilizados pacotes de fibras, fundidas nas extremidades. A aplicação principal desses pacotes tem sido em diagnósticos médicos, nas quais sua flexibilidade permite a transmissão das imagens dos órgãos, ao médico, através de caminhos tortuosos. Óptica empregando filtros é usada não só para observação, mas também para iluminação dos objetos; nesse caso, a habilidade de iluminar sem aquecer é freqüentemente de importância considerável.

A transmissão de luz em uma fibra óptica ocorre por reflexão total interna como mostra a Figura 7-37. Para que ocorram reflexões internas totais, é necessário que a fibra transmissora seja revestida de um material com índice de refração algo menor que o índice de refração do material com o qual a fibra é construída. Assim, uma fibra de vidro típica tem um núcleo de vidro com índice de refração de cerca de 1,6 e tem uma capa de vidro de índice de refração de aproximadamente 1,5. Fibras plásticas típicas têm um núcleo de polimetilmetacrilato com índice de refração de 1,5 e uma capa de polímero de índice de refração de 1,4.

Uma fibra como aquela mostrada na Figura 7-37, irá transmitir radiação contida em um cone incidente limitado pelo ângulo θ, como mostrado na figura. A *abertura numérica* da fibra fornece uma medida da magnitude do chamado *cone de aceitação*.

Pela escolha adequada de materiais de construção, podem ser fabricadas fibras que irão transmitir radiação ultravioleta, visível ou infravermelha. Vários exemplos de sua aplicação em instrumentos analíticos convencionais serão encontrados nos capítulos seguintes.

7G-2 Sensores de Fibra Óptica

Sensores de fibra óptica, que também são chamados de *optrodos*, consistem de uma fase reagente imobilizada na extremidade de uma fibra óptica.[28] Interação do analito com o reagente provoca uma mudança na absorbância, reflectância, fluorescência ou luminescência, que é então transmitida a um detector via fibra óptica. Sensores de fibra óptica são dispositivos geralmente simples e baratos que são facilmente miniaturizados.

7G-3 Fibras Ópticas para Discriminação de Tempo entre Sinais

Uma aplicação engenhosa das fibras ópticas está baseada no uso de elementos de diferentes comprimentos para variar o tempo de chegada dos sinais ópticos de várias fontes em um único detector. A detecção resolvida no tempo permite a determinação simultânea de um analito em várias amostras por meio de um sistema de detecção único.[29] A Figura 7-38a ilustra o modo como essas medidas são realizadas. No coração do sistema de detecção, há um *acoplador em forma de estrela*, um dispositivo bidirecional empregado para acoplar múltiplos feixes de fibras ópticas, como ilustrado na figura. Os acopladores em estrela são normalmente arranjados em uma configuração $N \times N$, onde N é o número de portas de entrada, e também o número de portas de saída, como nesse exemplo de um acoplador 3×3, três feixes de fibras ópticas podem ser convenientemente acoplados a outros três. A luz que entra em qualquer uma das seis fibras é distribuída quase igualmente entre todas as fibras acopladas, incluindo a fibra de entrada. Em outras palavras, qualquer luz que entrar no acoplador em estrela por via de uma fibra é distribuída, de forma que $1/(2N)$ da luz incidente emerge de cada uma das fibras acopladas. Na prática, o dispositivo tem eficiência menor que 100%, pois parte da luz incidente é perdida nas interfaces de acoplamento, mas em nosso exemplo a luz emergente é dividida aproximadamente de forma igual entre os seis feixes de fibras acoplados. É importante reconhecer que embora os acopladores em estrela sejam configurados mecanicamente como dispositivos $N \times N$, todas as $2N$ portas são oticamente idênticas e todas as portas são bidirecionais.

No experimento de fluorescência dependente do tempo mostrado na Figura 7-38a, os pulsos de radiação de um *laser* de corante entram através da porta 4 do acoplador em estrela. O dispositivo divide o feixe em seis feixes de potência aproximadamente igual, três dos quais, então, são direcionados para as fibras ópticas 1, 2 e 3, que diferem em comprimento por muitos metros. Cerca de um sexto da excitação do *laser* passa de volta pela fibra 4, sem uso. Aproximadamente, um terço da excitação emerge das portas 5 e 6 e passa pelo sistema de detecção para servir como um marcador de tempo e referência de potência. As extremidades das fibras 1, 2 e 3 são diretamente inseridas dentro de três amostras de soluções nas quais seu sinal de saída estimula o ana-

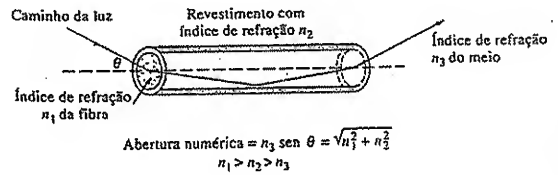


Figura 7-37 Esquema da trajetória da luz através de uma fibra óptica.

[26] Para uma revisão sobre contagem de fótons, veja H. J. Malmstadt, M. L. Franklin e G. Horlick, *Anal. Chem.*, 1972, *44* (8), 63A.

[27] Para uma revisão de aplicação de fibras ólicas, veja I. Chabay, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1071A e J. K. Crum, *Anal. Chem.*, 1969, *41*, 26A.

[28] M. A. Arnold, *Anal. Chem.*, 1992, *64*, 1015A; R. E. Dessy, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 1079A; W. R. Seitz, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 16A; S. Borman, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 1161A; *Ibid.*, 1986, *58*, 766A.

[29] R. L. Steffen e F. E. Lytle, *Anal. Chim. Acta*, 1987, *200*, 491.

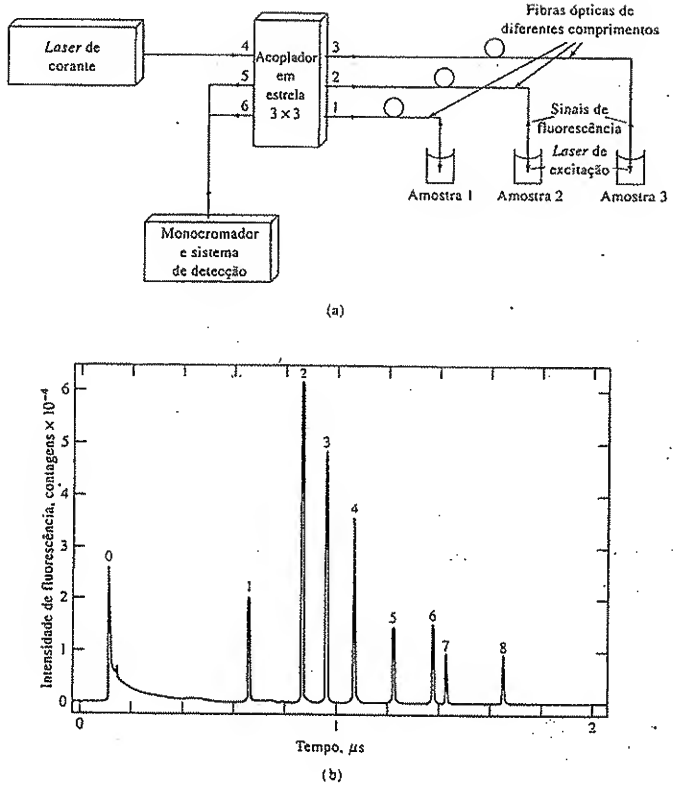


Figura 7-38 Instrumento para excitação e separação de sinais de fluorescência baseado no tempo de chegada dos sinais ao transdutor: (a) arranjo experimental; (b) saída do instrumento *(reproduzido com permissão de R. L. Steffen e F. E. Lytle,* Anal. Chim. Acta, *1987*, 200, *491)*

lito; este, por sua vez, produz pulsos de emissão de fluorescência que caminham na direção inversa através das fibras, como indicado pelas flechas na Figura 7-38a. Esses pulsos, no entanto, retornam ao acoplador em estrela em diferentes tempos. A radiação da amostra 1 atinge o acoplador em estrela primeiro por via da fibra 1 e é dividida igualmente entre todas as seis portas. A emissão de fluorescência das portas 5 e 6 passa então em um monocromador, e então para um sistema de detecção e resolvido no tempo em nanosegundos. No momento subseqüente, determinado pela diferença em comprimento das fibras 1 e 2 e pela velocidade da luz, a radiação da amostra 2 chega ao acoplador em estrela, e novamente, a emissão combinada das fibras 5 e 6 passa pelo sistema de detecção. Esse processo é repetido para cada uma das fibras das amostras.

Um gráfico da saída de um sistema de detecção resolvido no tempo para a contagem individual de fótons é apresentado na Figura 7-38b para um arranjo experimental similar ao da Figura 7-38a. O sistema difere do mostrado na figura porque foi usado um acoplador em estrela 8 × 8 e foram analisadas oito amostras. Os dados são apresentados como intensidade de fluorescência *versus* tempo de chegada dos fótons ao transdutor. Note que há nove picos, dos quais o primeiro (pico 0) corresponde ao pulso de estímulo do *laser* mencionado anteriormente. O pico 1 corresponde à solução de referência, que foi usada em lugar de uma amostra na posição 1 para corrigir as intensidades dos outros picos pelas flutuações da potência dos pulsos de *laser*. Os picos 2 a 8 são emissões de fluorescência das sete amostras. A intensidade dos picos é proporcional à concentração do analito, 2-(1-naftil)-5-5-feniloxazol, nas amostras. As curvas de calibração para este esquema de detecção são lineares em três ordens de magnitude, e os limites de detecção para o analito estão na faixa de milimolar ou abaixo.

Nos experimentos originais, foram usadas fibras ópticas variando seus comprimentos entre 41 e 142 m. Observe que um pulso de *laser* sofre um atraso de aproximadamente 50 ns ou 0,05 μs, para cada 10 m de fibra que este atravessa; circuitos eletrônicos modernos podem discriminar facilmente entre sinais nessa escala de tempo. Várias configurações do acoplador em estrela foram testadas para determinar a viabilidade do esquema de detecção. Em um caso, foi usado um acoplador 4 × 4 que permitia monitorar a fluorescência de quatro amostras. Combinando-se um acoplador 3 × 3 com um acoplador 8 × 8, as medidas foram feitas quase simultaneamente em dez amostras.

7H TIPOS DE INSTRUMENTOS ÓPTICOS

Nesta seção, definimos a terminologia que iremos usar para descrever os vários tipos de instrumentos ópticos. É importante perceber que a nomenclatura proposta aqui não é consensual ou usada por todos os cientistas; é simplesmente uma nomenclatura comum, e aquela que será encontrada ao longo deste livro.

Um *espectroscópio* é um instrumento óptico usado para a identificação visual de linhas de emissão atômicas. Consiste de um monocromador, como um dos mostrados na Figura 7-16, no qual a fenda de saída é substituída por uma ocular que pode mover-se ao longo do plano focal. O comprimento de onda de uma linha de emissão pode ser então determinado a partir do ângulo entre o feixe incidente e o dispersado, quando a linha estiver centrada na ocular do equipamento.

Usamos o termo *colorímetro* para designar um instrumento para medidas de absorção, no qual o olho humano serve como detector usando um ou mais padrões de comparação de cores. Um *fotômetro* consiste de uma fonte, um filtro e um transdutor fotoelétrico, bem como de um processador de sinal e de um dispositivo de saída. Deve-se salientar que alguns cientistas e fabricantes de instrumentos referem-se aos fotômetros como colorímetros ou colorímetros fotoelétricos. Fotômetros de filtros estão disponíveis comercialmente para medidas de absorção nas regiões ultravioleta, visível e infravermelha, assim como para emissão e fluorescência nas duas primeiras regiões de comprimentos de onda. Fotômetros projetados para medidas de fluorescência são também chamados de *fluorímetros* (ou *fluorômetros*).

Um *espectrógrafo* é similar em construção aos dois monocromadores mostrados na Figura 7-16, exceto pelo fato de que o arranjo da fenda é substituído por uma abertura grande que contém um detector ou transdutor, que é exposto continuamente a todo o espectro da radiação dispersada. Historicamente, o detector era uma placa ou filme fotográfico. Atualmente, no entanto, arranjos de diodos ou dispositivos de transferência de carga são comumente utilizados como transdutores em espectrógrafos.

Um *espectrômetro* é um instrumento que fornece informação sobre a intensidade da radiação em função do comprimento de onda ou da freqüência. Os módulos dispersores em alguns espectrômetros são multicanais, de forma que duas ou mais freqüências podem ser monitoradas simultaneamente. Tais instrumentos são, por vezes, chamados de *policromadores*. Um *espectrofotômetro* é um espectrômetro equipado com uma ou mais fendas de saída e transdutores fotoelétricos que permitem a determinação da razão da potência dos dois feixes em função do comprimento de onda, como na espectroscopia de absorção. Um espectrômetro para análise de fluorescência é algumas vezes chamado de *espectrofluorímetro* (ou *espectrofluorômetro*).

Todos os instrumentos citados nesta seção empregam filtros ou monocromadores para isolar uma porção do espectro para medida. Um instrumento *multiplex*, em contraste, obtém informações espectrais sem dispersar ou filtrar preliminarmente a radiação para obter os comprimentos de onda de interesse. O termo *multiplex* advém da teoria da comunicação, na qual é empregado para descrever sistemas nos quais vários grupos de informações são transportados simultaneamente através de um único canal. Instrumentos analíticos multiplex, então, são dispositivos de canal único nos quais todos os componentes de uma resposta analítica são coletados *simultaneamente*. Para determinar a magnitude de cada um desses componentes, é necessário modular o sinal do analito, de forma a permitir a subseqüente decodificação da resposta em seus componentes.

A maioria dos instrumentos analíticos multiplex depende da *transformada de Fourier* (FT) para decodificação e, conseqüentemente, são muitas vezes chamados de espectrômetros de transformada de Fourier. Esses instrumentos não são de forma alguma confinados à espectroscopia óptica. De fato, dispositivos de transformada de Fourier foram descritos para as espectrometrias de ressonância magnética nuclear, de massa e espectroscopia de microondas. Vários desses instrumentos serão descritos mais detalhadamente em capítulos posteriores. A seção a seguir descreve os princípios nos quais estão baseados os espectrômetros ópticos de transformada de Fourier.

7I PRINCÍPIOS DAS MEDIDAS ÓPTICAS COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia com transformada de Fourier foi desenvolvida inicialmente por astrônomos no início dos anos 50, para estudar os espectros infravermelhos de estrelas distantes; somente com o uso da técnica Fourier os sinais muito fracos dessas fontes podiam ser isolados do ruído ambiental. As primeiras aplicações químicas da espectroscopia com transformada de Fourier, que foram publicadas aproximadamente uma década depois, eram para as radiações de baixa energia do infravermelho distante; no final dos anos 60, já estavam disponíveis comercialmente instrumentos para estudos químicos tanto na região infravermelho distante (10 a 400 cm^{-1}) quanto na região infravermelha comum. Descrições de instrumentos com transformada de Fourier para as

regiões ultravioleta e visível do espectro também podem ser encontradas na literatura, mas sua adoção tem sido feita em menor escala.[30]

7I-1 Vantagens Inerentes à Espectrometria com Transformada de Fourier

Existem várias vantagens no uso de instrumentos com transformada de Fourier. A primeira é *eficiência de transporte* ou *vantagem de Jaquinot*, que é obtida porque os instrumentos com transformada de Fourier possuem poucos elementos ópticos e nenhuma fenda para atenuar a radiação. Como conseqüência, a potência da radiação que incide no detector é muito maior que em instrumentos dispersivos, e são observadas relações sinal-ruído muito melhores.

Uma segunda vantagem é seu alto poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, que torna possível a análise de espectros complexos nos quais o número de linhas estreitas e a superposição espectral tornam difícil a interpretação dos espectros individuais. A Figura 7-39, que é parte do espectro de emissão de um tipo de aço, ilustra essa vantagem. O espectro, que na figura se estende de apenas 299,85 a 300,75 nm, contém 13 linhas bem-separadas de três elementos. A resolução do comprimento de onda ($\lambda/\Delta\lambda$) para o par de linhas mais próximas é cerca de 6 ppm.

Uma terceira vantagem vem do fato de que todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente. Essa característica possibilita a obtenção de dados para um espectro inteiro em um segundo ou menos. Vamos analisar as conseqüências desta última vantagem em detalhes mais à frente.

Para esta discussão, é conveniente pensar em um espectro derivado de um experimento como composto de m medidas individuais de transmitância, em freqüências ou intervalos de comprimentos de onda igualmente espaçados, chamados *elementos de resolução*. A qualidade do espectro – isto é, a quantidade de detalhes espectrais – aumenta conforme o número de elementos de resolução torna-se maior, ou conforme os intervalos de freqüência entre medidas tornam-se menores.[31] Assim, para aumentar a qualidade espectral, m deve ser grande; evidentemente, aumentando-se o número de elementos de resolução, aumenta-se também o tempo necessário para a obtenção de um espectro com um instrumento de varredura.

Considere, por exemplo, a obtenção de um espectro de infravermelho de 500 a 5.000 cm^{-1}. Se fossem escolhidos elementos de resolução de 3 cm^{-1}, m seria 1.500; se fosse necessário 0,5 s para medir a transmitância de cada elemento de resolução, seriam necessários 750 s ou 12,5 min para a obtenção do espectro. Reduzindo-se a largura do elemento de resolução para 1,5 cm^{-1}, espera-se obter detalhes espectrais significantemente maiores; isto dobraria também o número de elementos de resolução, assim como o tempo necessário para sua medida.

Para a maioria dos instrumentos ópticos, particularmente aqueles projetados para a região do infravermelho, a diminuição da largura do elemento de resolução tem o efeito indesejável de diminuir a relação sinal-ruído, pois fendas mais estreitas têm que ser usadas, o que leva à diminuição da intensidade dos sinais que atingem o transdutor. Para detectores de infravermelho, a redução na intensidade do sinal não é, entretanto, acompanhada por redução no ruído do detector. Como conseqüência, ocorre a degradação da relação sinal-ruído.

Na página 108 foi apontado que aumentos importantes na relação sinal-ruído acompanham a média de um sinal. Foi mostrado (Equação 5-11) que a relação sinal-ruído S/N para média de n medidas é dada por

$$\frac{S}{N} = \sqrt{n}\,\frac{S_x}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(S_x - S_i)^2}} = \frac{S_x}{N_x}\sqrt{n} \qquad (7\text{-}20)$$

onde S_x e N_x são o sinal médio e o ruído. A aplicação da promediação à espectroscopia convencional é, infelizmente, dispendiosa em termos de tempo. Assim, no exemplo considerado, 750 s são requeridos para a obtenção de um espectro de 1.500 elementos de resolução. Para melhorar a relação sinal-ruído por um fator de 2, seria requerida a média sobre quatro espectros, o que implica em 4 × 750 s ou 50 min.

A espectroscopia com transformada de Fourier difere da espectroscopia convencional porque todos os elementos de resolução para um espectro são medidos *simultaneamente*, reduzindo de forma significativa o tempo necessário para a obtenção de um espectro, para qualquer relação sinal-ruído escolhida. Um espectro inteiro de 1.500 elementos de resolução pode então ser registrado no tempo necessário para se observar apenas um elemento pela espectroscopia convencional (0,5 s em nosso exemplo anterior). Esse grande decréscimo no tempo de observação é freqüentemente usado para melhorar a relação sinal-ruído de medidas com transformada de Fourier. Por exemplo, nos 750 s necessários para obter o espectro por varredura, 1.500 espectros de transformada de Fourier poderiam ser registrados e promediados. De acordo com a Equação 7-20, a melhora da relação sinal-ruído seria $\sqrt{1500}$ ou cerca de 39. Essa vantagem inerente à espectroscopia com transformada de Fourier foi reconhecida primeiramente por P. Fellgett em 1958 e é denominada *vantagem de Fellgett* ou *vantagem multiplex*. Vale notar que, por várias razões, o aumento teórico $\sqrt{n}$ em S/N é raras vezes atingido integralmente. Assim mesmo, são observados ganhos significativos na relação sinal-ruído com a técnica de transformada de Fourier.

A vantagem multiplex é suficientemente importante para determinar que quase todos os espectrômetros de infravermelho sejam do tipo transformada de Fourier. Entretanto, os instrumentos com transformada de Fourier são menos comuns para as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo, porque as limitações da relação sinal-ruído nas medidas espectrais com esses tipos de radiação raramente se devem ao ruído do detector, mas sim ao ruído *shot* ou *flicker* associados com a fonte de luz. Em contraste com o ruído do detector, as magnitudes dos ruídos *shot* ou *flicker* da fonte aumentam conforme aumenta a potência do sinal. Além disso, o ruído total para todos os elementos de resolução em uma medida por transformada de Fourier tende a ser promediada e distribui-se uniformemente sobre todo o espectro. Então, na presença de picos fracos, a relação sinal-ruído para picos intensos é aumentada pela promediação, mas degradada para os picos mais fracos. Para o ruído *flicker*, como o encontrado na radiação de fundo da maioria das fontes espectrais, a degradação de S/N é observada para todos os picos. Este efeito é muitas vezes denominado *desvantagem multiplex* e é altamente responsável pelo fato de a transformada de Fourier não ser largamente aplicada na espectroscopia ultravioleta/visível.[32]

7I-2 Espectroscopia no Domínio do Tempo

A espectroscopia convencional pode ser chamada de espectroscopia no *domínio de freqüências* porque são registrados dados de intensidade da radiação em função da freqüência, ou de seu inverso, o comprimento de onda. Em contraste, a espectroscopia no *domínio do tempo*, que pode ser obtida pela transformada de Fourier, está fundamentada nas mudanças na intensidade da radiação em função do tempo. A Figura 7-40 ilustra esta diferença.

Os gráficos na Figura 7-40c e 7-40d são espectros convencionais de duas fontes monocromáticas com freqüências $\nu 1$ e $\nu 2$ Hz. A curva da Figura 7-40e é um espectro de uma fonte que contém ambas as freqüências. Em cada caso, algumas medidas da potência da radiação, $P(\nu)$, está colocada em gráfico em função da freqüência em hertz. O símbolo em parênteses é adicionado para enfatizar a dependência da potência com a freqüência; a potência no domínio do tempo será indicada por $P(t)$.

As curvas na Figura 7-40a mostram os espectros no domínio do tempo para cada uma das fontes monocromáticas. Os dois foram graficados conjuntamente para permitir que a pequena diferença de freqüência entre eles se tornasse mais óbvia. A potência instantânea $P(t)$ está graficada em função do tempo. A curva da Figura 7-40b é o espectro no domínio do tempo da fonte que contém as duas freqüências. Como mostra a seta horizontal, o gráfico exibe uma periodicidade ou batimento enquanto as ondas se encontram em fase ou fora de fase.

O exame da Figura 7-41 revela que o sinal no domínio do tempo proveniente de uma fonte que contém vários comprimentos de onda é consideravelmente mais complexo do que os mostrados na Figura 7-40. Por causa do grande número de comprimentos de onda envolvidos, um ciclo completo não é obtido no período de tempo mostrado. De certo, um padrão de batimentos pode ser observado enquanto alguns comprimentos de onda passam em fase e fora de fase. Em geral, a potência do sinal decresce com o tempo em conseqüência de vários comprimentos de onda ligeiramente espaçados tornarem-se mais e mais fora de fase.

[30] Para discussões mais completas sobre a espectroscopia de transformada de Fourier, consulte as seguintes referências: A. G. Marshall e F. R. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry*. New York: Elsevier, 1990; A. G. Marshall, *Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry*. New York: Plenum Press, 1982; *Transform Techniques in Chemistry*, P. R. Griffiths, Ed. New York: Plenum Press, 1978. Para revisões breves, veja P. R. Griffiths, *Science*, 1983, *222*, 297; W. D. Perkins, *J. Chem. Educ.*, 1986, 63, A5, A296; L. Glasser, *J. Chem. Educ.*, 1987, *64*, A228, A260, A306.

[31] Com um espectrômetro registrador, sem dúvida, as medidas individuais não são feitas ponto a ponto; entretanto, a idéia de um elemento de resolução é útil, e as idéias geradas a partir daí são aplicáveis aos instrumentos com registrador.

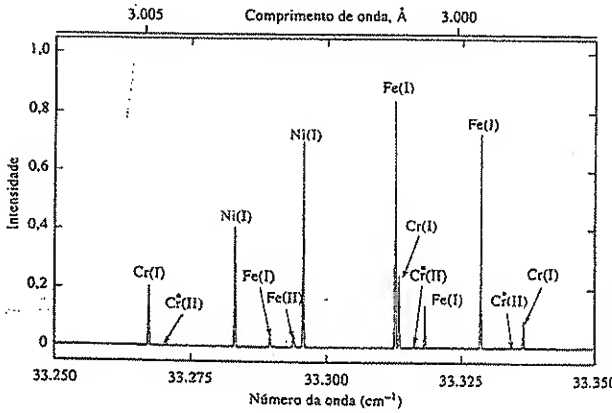


Figura 7-39 Um espectro de emissão de ferro para ilustrar o alto poder com resolução de um espectrômetro de emissão com transformada de Fourier *(reproduzido com permissão de A. P. Thorne,* Anal. Chem., 199, *63, 63A. Copyright 1991 American Chemical Society)*

[32] Para descrições adicionais da *desvantagem multiplex* em espectroscopia atômica, veja A. P. Thorne, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 62A-63A; A. G. Marshall e F. R. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry*, Capítulo 5. New York: Elsevier, 1990.

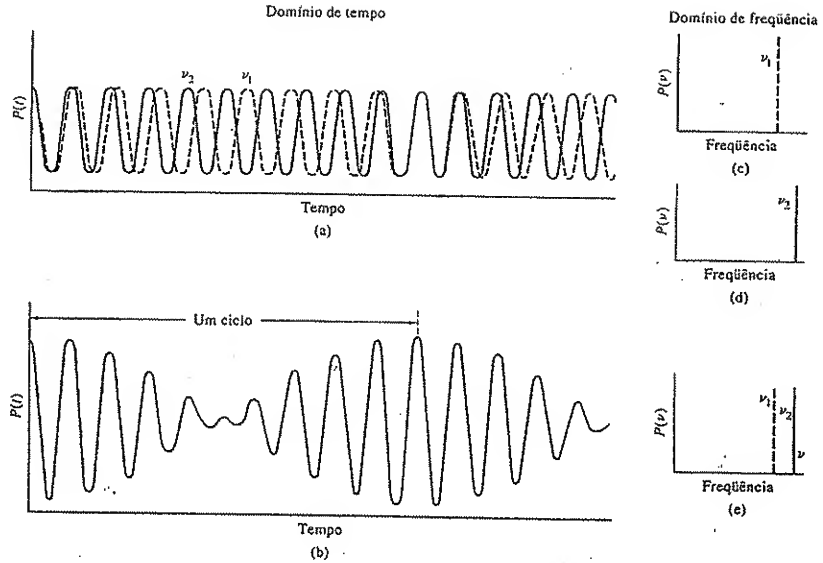


Figura 7-40 Ilustração de (1) gráficos (a) e (b) no domínio do tempo e (2) gráficos (c), (d) e (e) no domínio de freqüência.

É importante ressaltar que o sinal no domínio do tempo contém a mesma informação que um espectro no domínio de freqüência; e, na verdade, um pode ser convertido no outro efetuando-se cálculos numéricos. Assim, a Figura 7-40b foi obtida da Figura 7-40e por meio da equação

$$P(t) = k\cos(2\pi\nu_1 t) + k\cos(2\pi\nu_2 t) \qquad (7\text{-}21)$$

onde k é uma constante e t é o tempo. A diferença em freqüência entre as duas linhas é de aproximadamente 10% de ν_2.

A interconversão dos sinais nos domínios do tempo e de freqüências é um processo excessivamente complexo e matematicamente tedioso quando mais do que algumas poucas linhas estão envolvidas; a operação se torna prática somente com o uso de computadores de alta velocidade.

7I-3 A Obtenção de Espectros no Domínio do Tempo com um Interferômetro de Michelson

Os sinais no domínio do tempo, tais como aqueles mostrados na Figura 7-40 e 7-41, não podem ser adquiridos experimentalmente com radiação na faixa de freqüência que está associada com a espectroscopia óptica (10^{12} a 10^{15} Hz) porque não existem transdutores que respondam a variações de potência a essas freqüências enormes. Assim, um transdutor típico fornece um sinal que corresponde à potência média de um sinal de alta freqüência e não à sua variação periódica. Para obter os sinais no domínio do tempo, é necessário um método de conversão (ou *modulação*) de sinais de alta freqüência para uma freqüência mensurável, sem distorção das relações de tempo incluídas no sinal, isto é, as freqüências no sinal modulado devem ser diretamente proporcionais àquelas do conjunto original. Diferentes procedimentos de modulação de sinais são empregados para as várias regiões de comprimento de onda no espectro. O *interferômetro de Michelson* é usado extensivamente para modular a radiação na região óptica.

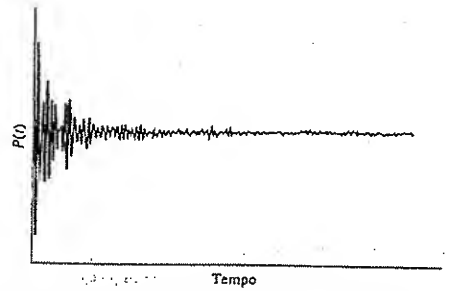


Figura 7-41 Sinal no domínio do tempo de uma fonte constituída de vários comprimentos de onda.

O dispositivo usado para a modulação da radiação óptica é um interferômetro similar em projeto ao primeiro descrito por Michelson no final do século dezenove. O interferômetro de Michelson é um dispositivo que divide o feixe de radiação em dois feixes de potência aproximadamente iguais e então recombina-os de forma que as variações na intensidade do feixe recombinado possam ser medidas em função das diferenças do caminho percorrido pelos dois feixes. A Figura 7-42 mostra um esquema de um interferômetro deste tipo que é usado na espectroscopia óptica de transformada de Fourier.

Como mostrado na Figura 7-42, um feixe de radiação de uma fonte é colimado e atinge um divisor de feixe que transmite aproximadamente metade da radiação e reflete a outra metade. Os feixes gêmeos resultantes são então refletidos em espelhos, sendo um fixo e o outro, móvel. Os feixes encontram-se novamente no divisor de feixe, com metade de cada feixe diretamente direcionado para a amostra e para o detector, e as outras duas metades direcionadas diretamente de volta para a fonte. Somente as duas metades que passam através da amostra e para o detector são empregadas para fins analíticos, embora as outras duas contenham a mesma informação sobre a fonte.

O movimento horizontal do espelho móvel faz com que haja flutuações previsíveis na potência da radiação que chega ao detector. Quando os dois espelhos estão eqüidistantes do divisor (posição 0 na Figura 7-42), as duas partes do feixe recombinado estão precisamente em fase, e a potência é máxima. Para uma fonte monocromática, o movimento do espelho móvel, em ambas as direções, por uma distância exatamente igual a um quarto de comprimento de onda (posição B ou C na figura), muda o comprimento do caminho do feixe refletido correspondente por metade do comprimento de onda (um quarto em cada direção). Sob estas condições, a interferência destrutiva reduz a zero a potência da radiação do feixe recombinado. Movimentos adicionais de A para D levam as duas meias ondas a estarem novamente em fase, ocorrendo então interferência construtiva.

A diferença no comprimento do caminho dos dois feixes $2(M - F)$ na figura é denominada *retardamento* δ. Um gráfico da potência de saída do detector *versus* δ é chamado de *interferograma*; para a radiação monocromática, o interferograma tem a forma de uma curva cossenoidal, com está mostrado na parte esquerda inferior da Figura 7-42 (cosseno em vez de seno porque a potência é sempre um máximo quando δ é igual a zero e os dois caminhos são idênticos).

A radiação que atinge o detector após passar por um interferômetro de Michelson pode ser de freqüência muito mais baixa que a freqüência da fonte. A relação entre as duas freqüências é obtida tendo como referência um gráfico de $P(t)$ *versus* δ na Figura 7-42. Um ciclo do sinal ocorre quando o espelho move-se por uma distância que corresponde à metade do comprimento de onda ($\lambda/2$). Se o espelho se move a uma velocidade constante v_M e definimos o tempo t como o tempo requerido para que o espelho seja movido de $\lambda/2$ cm, podemos escrever

$$v_M \tau = \frac{\lambda}{2} \qquad (7\text{-}22)$$

A freqüência da radiação f do sinal no detector é simplesmente o recíproco de τ, ou

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{v_M}{\lambda/2} = \frac{2v_M}{\lambda} \qquad (7\text{-}23)$$

Podemos também relacionar esta freqüência com o número de onda $\bar{\nu}$ da radiação. Assim,

$$f = 2v_M\bar{\nu} \qquad (7\text{-}24)$$

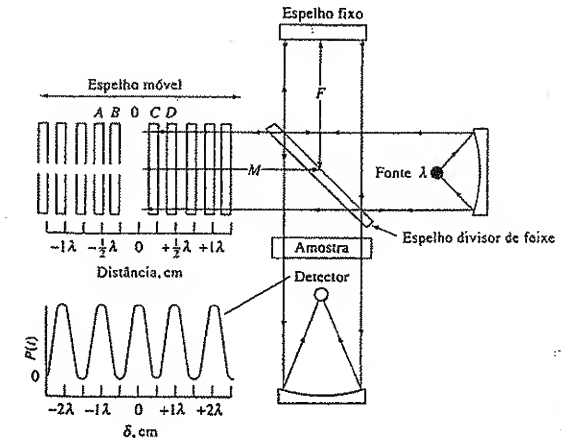


Figura 7-42 Diagrama de um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte monocromática.

A relação entre a *freqüência óptica* da radiação e a freqüência do interferograma é obtida substituindo $\lambda = c/\nu$ na Equação 7-23. Então,

$$f = \frac{2v_M}{c}\nu \qquad (7\text{-}25)$$

onde ν é a freqüência da radiação e c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s). Quando v_M é constante, torna-se evidente que a *freqüência do interferograma f é diretamente proporcional à freqüência óptica* ν. Além disso, a constante de proporcionalidade geralmente será um número muito pequeno. Por exemplo, se o espelho for deslocado na velocidade de 1,5 cm/s,

$$\frac{2v_M}{c} = \frac{2\times 1{,}5\,\text{cm/s}}{3\times 10^{10}\,\text{cm/s}} = 10^{-10}$$

e

$$f = 10^{-10}\nu$$

Como mostrado no exemplo a seguir, para as radiações visível e infravermelha, a freqüência da radiação é facilmente modulada no intervalo de freqüência de áudio, por um interferômetro de Michelson.

EXEMPLO 7-3

Calcule o intervalo de freqüência de um sinal modulado por um interferômetro de Michelson, no qual o espelho tem uma velocidade de 0,20 cm/s, para a radiação visível de 700 nm e para a radiação infravermelha de 16 μm ($4{,}3 \times 10^{14}$ a $1{,}9 \times 10^{13}$ Hz).

Empregando a Equação 7-23, encontramos

$$f_1 = \frac{2\times 0{,}20\,\text{cm/s}}{700\,\text{nm}\times 10^{-7}\,\text{cm/nm}} = 5.700\,\text{Hz}$$

$$f_2 = \frac{2\times 0{,}20\,\text{cm/s}}{16\,\mu\text{m}\times 10^{-4}\,\text{cm/}\mu\text{m}} = 250\,\text{Hz}$$

Alguns tipos de transdutores para o visível e infravermelho são capazes de acompanhar flutuações de potência do sinal que caem no intervalo de audiofreqüência. Isso torna possível registrar o sinal modulado no domínio do tempo que reflete exatamente a aparência dos sinais de altíssima freqüência no domínio do tempo provenientes de uma fonte visível ou infravermelha. A Figura 7-43, do lado esquerdo, mostra três exemplos desses interferogramas no domínio do tempo, e à direita, seus espectros no domínio de freqüências.

Transformada de Fourier de Interferogramas

As ondas cossenoidais do interferograma mostradas na Figura 7-43a (e também na Figura 7-42) podem ser descritas teoricamente pela equação

$$P(\delta) = \frac{1}{2}P(\bar{\nu})\cos 2\pi ft \qquad (7\text{-}26)$$

onde $P(\bar{\nu})$ é a potência do feixe que incide no interferômetro e $P(\delta)$ é a amplitude ou potência do sinal do interferograma. O símbolo entre parênteses enfatiza que uma potência está no domínio de freqüências e a outra, no domínio do tempo. Na prática, a equação precedente é modificada para levar em conta o fato de que o interferômetro comumente não divide a fonte exatamente na metade e que a resposta do detector e o comportamento do amplificador são dependentes da freqüência. Assim, é comum introduzir uma nova variável $B(\bar{\nu})$ que depende de $P(\bar{\nu})$, mas também considera os fatores citados. Dessa forma, podemos rescrever a equação como

$$P(\delta) = B(\bar{\nu})\cos 2\pi ft \qquad (7\text{-}27)$$

A substituição da Equação 7-24 na Equação 7-26 leva a

$$P(\delta) = B(\bar{\nu})\cos 4\pi v_M \bar{\nu} t \qquad (7\text{-}28)$$

Como a velocidade do espelho pode ser expressa em termos de retardamento ou

$$v_M = \frac{\delta}{2t}$$

a substituição desta relação na Equação 7-28 fornece

$$P(\delta) = B(\bar{\nu})\cos 2\pi\delta\bar{\nu}$$

que expressa a intensidade do sinal do interferograma como uma função do fator de retardamento e do número de onda de um sinal óptico de entrada.

Os interferogramas mostrados na Figura 7-43b podem ser descritos por dois termos, um para cada número de onda. Ou seja,

$$P(\delta) = B_1(\bar{\nu})\cos 2\pi\delta\bar{\nu}_1 + B_2(\bar{\nu})\cos 2\pi\delta\bar{\nu}_2 \qquad (7\text{-}29)$$

Para uma fonte contínua, como na Figura 7-43c, o interferograma pode ser representado como a soma de um número infinito de termos cossenoidais. Isto é,

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu})\cos 2\pi\bar{\nu}\delta d\bar{\nu} \qquad (7\text{-}30)$$

A transformada de Fourier desta integral é

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta)\cos 2p\bar{\nu}\delta d\,\delta \qquad (7\text{-}31)$$

Uma transformada de Fourier completa requer tanto a parte real (cossenoidal) como a imaginária (senoidal); representamos apenas a parte cossenoidal, que é suficiente para o trabalho com as funções reais.

A espectroscopia óptica de transformada de Fourier consiste em registrar P(δ) como uma função de δ (Equação 7-30) e na transformação matemática desta função para outra que fornece $B(\bar{\nu})$ como uma função de $\bar{\nu}$ (o espectro de freqüências) como mostrado na Figura 7-31.

As Equações 7-30 e 7-31 não podem ser empregadas como foram escritas porque elas assumem que o feixe contém

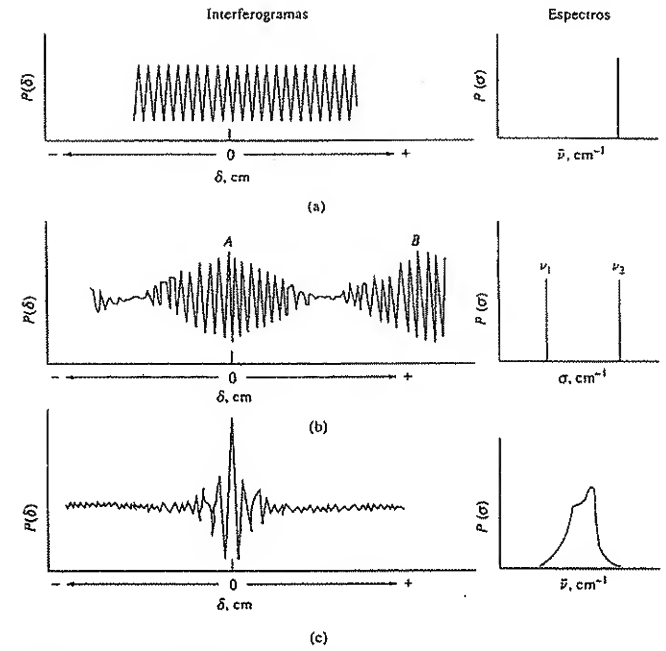


Figura 7-43 Comparação de interferogramas e espectros ópticos.

radiação com números de onda de zero a infinito, e que o espelho pode ser movido por um caminho infinitamente longo. Além disso, as transformadas de Fourier feitas em computador exigem que a saída do detector seja digitalizada, isto é, a saída deve ser amostrada periodicamente e armazenada na forma digital. A Equação 7-31 demanda que os intervalos $d\delta$ de amostragem sejam infinitamente pequenos; ou seja $d\delta \rightarrow 0$. Do ponto de vista prático, somente intervalos de amostragem de tamanho finito podem ser armazenados sobre uma faixa de retardamento também finita, e de uns poucos centímetros. Essas restrições têm o efeito de limitar a resolução de um instrumento com transformada de Fourier e de restringir a sua faixa de freqüências.

Resolução

A resolução de um espectrômetro com transformada de Fourier pode ser descrita em termos da diferença em número de onda entre duas linhas minimamente separadas que podem ser discriminadas pelo instrumento. Isto é,

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 \qquad (7\text{-}32)$$

onde $\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$ são os números de onda para um par de linhas ligeiramente separadas.

É possível mostrar que, para resolver duas linhas, o sinal no domínio do tempo deve ser varrido por um tempo suficiente para completar um ciclo ou um batimento gerado pelas duas linhas; somente então todas as informações contidas no espectro terão sido registradas. Por exemplo, a resolução das duas linhas $\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$ na Figura 7-43b requer a amostragem do interferograma de um máximo A à retardamento igual a zero até um máximo B, quando as duas ondas estão novamente em fase. O máximo em B ocorre, entretanto, quando $\delta\bar{\nu}_2$ é maior que $\delta\bar{\nu}_1$ por 1 na equação 7-29. Isto é, quando

$$\delta\bar{\nu}_2 - \delta\bar{\nu}_1 = 1$$

ou

$$\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 = \frac{1}{\delta}$$

Substituindo na Equação 7-32, verifica-se que a resolução é dada por

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 = \frac{1}{\delta} \qquad (7\text{-}33)$$

Esta equação mostra que a resolução em número de onda pode ser melhorada na proporção do recíproco da distância em que o espelho é deslocado.

EXEMPLO 7-4

Quanto um espelho deve ser deslocado, para que a resolução seja de 0,1 cm^{-1}? Pela Equação 7-33 obtemos,

$$0{,}1 = \frac{1}{\delta}$$

$$\delta = 10 \text{ cm}$$

O movimento do espelho necessário é de metade do retardamento, ou 5 cm.

Instrumentos

Detalhes sobre os espectrômetros com transformada de Fourier mais modernos podem ser encontrados na Seção 16C-1. Uma parte integrante desses instrumentos é um computador sofisticado para o controle da aquisição dos dados, para o armazenamento dos dados, para efetuar a promediação dos sinais e para calcular as transformadas de Fourier.

7J QUESTÕES E PROBLEMAS

7-1 Por que é necessário variar a largura da fenda de um monocromador de prisma para obter larguras de banda efetiva constantes enquanto se pode usar uma largura de fenda aproximadamente constante em um monocromador de rede?

7-2 Por que as análises qualitativas e quantitativas geralmente necessitam diferentes larguras de fendas do monocromador?

7-3 A lei de deslocamento de Wien estabelece que o comprimento de onda máximo em micrômetros para radiação do corpo negro é dado pela relação

$$\lambda_{máx} T = 2{,}90 \times 10^3$$

onde T é a temperatura em kelvin. Calcule o comprimento de onda máximo para um corpo negro que foi aquecido (a) 4.000 K, (b) 2.000 K, e (c) 1.000 K.

7-4 A lei de Stefan estabelece que a energia total E_T emitida por unidade de tempo e por unidade de área, por um corpo negro, é dada por $E_T = \alpha T^4$ onde o valor de α é igual a $5{,}69 \times 10^{-8}$ W M^{-2} K^{-4}. Calcule a energia total de saída em W/m^2 para cada um dos corpos negros descritos no Problema 7-3.

7-5 As relações descritas nos Problemas 7-3 e 7-4 podem ser úteis na solução dos seguintes itens.

(a) Calcule o comprimento de onda da emissão máxima de um bulbo com filamento de tungstênio operando à temperatura de 2.870 K e a uma temperatura de 3.000 K.

(b) Calcule a energia total de saída deste bulbo em termos de W/cm^2.

7-6 Compare as emissões espontânea e estimulada.

7-7 Descreva as vantagens do sistema de *laser* de quatro níveis em relação ao de três níveis.

7-8 Defina o termo *largura efetiva de banda* de um filtro.

7-9 Um filtro de interferência deve ser construído para isolar a banda de absorção do CS_2 a 4,54 μm.

(a) Se estivesse baseado na interferência de primeira ordem, qual deveria ser a espessura da camada dielétrica (índice de refração de 1,34)?

(b) Quais outros comprimentos de onda seriam transmitidos?

7-10 Uma cunha de interferência de 10,0 cm deve ser construída para que se obtenha uma dispersão linear de 400 a 700 nm. Descreva em detalhes a sua construção. Assuma que vai ser empregado um dielétrico com índice de refração de 1,32.

7-11 Por que o vidro é melhor que a sílica fundida como material de construção de um prisma para ser usado como monocromador na região de 400 a 800 nm?

7-12 Quantas linhas por milímetro devem ser necessárias em uma rede para que seja observada a difração de primeira ordem de uma linha de $\lambda = 500$ nm, em um ângulo de reflexão de 10 graus, quando o ângulo de incidência é 60 graus?

7-13 Considere uma rede para infravermelho com 72,0 linhas por milímetro e 10,0 mm de área iluminada. Calcule a resolução de primeira ordem ($\lambda/\Delta\lambda$) desta rede. Quanto devem distar (em cm^{-1}) duas linhas centradas em 1.000 cm^{-1} se elas tiverem que ser resolvidas?

7-14 Para a rede do Problema 7-13, calcule os comprimentos de onda para os espectros de difração de primeira e segunda ordens nos ângulos de reflexão (a) 20 graus e (b) 0 graus. Assuma que o ângulo de incidência seja de 50 graus.

7-15 Com a ajuda das Figuras 7-2 e 7-3, sugira os componentes e materiais para a construção de um instrumento que possa ser considerado adequado para os seguintes propósitos:

(a) A investigação da estrutura fina das bandas de absorção na região de 450 a 750 nm.

(b) A obtenção de espectros de absorção na região do infravermelho distante (20 a 50 μm).

(c) Um instrumento portátil para a determinação do ferro contido na água natural, baseado na absorção da radiação pelo complexo $Fe(SCN)^{2+}$ de cor vermelha.

(d) Determinação de rotina de nitrobenzeno em amostras de ar baseada no pico de absorção da 11,8 μm.

(e) Determinação dos comprimentos de onda das linhas de emissão por chama, de elementos metálicos, na região de 200 a 780 nm.

(f) Estudos espectroscópicos na região do ultravioleta de vácuo.

(g) Estudos espectroscópicos na região do infravermelho próximo.

7-16 Qual é o f/número (velocidade) de uma lente com diâmetro de 4,2 cm e distância focal de 8,2 cm?

7-17 Compare o poder de coleta das lentes descritas no Problema 7-16 com uma que tenha diâmetro de 2,6 cm e distância focal de 8,1 cm.

7-18 Um monocromador tinha distância focal de 1,6 m e um espelho colimador com diâmetro de 2,0 cm. O dispositivo de dispersão era uma rede de 1.250 linhas/mm. Para a difração de primeira ordem,

(a) qual é o poder de resolução do monocromador se um feixe colimado ilumina uma rede de 2,0 cm?

(b) qual é a dispersão recíproca da primeira e segunda ordem para o monocromador descrito acima?

7-19 Um monocromador com distância focal de 0,65 m foi equipado com uma rede echellette de 2.000 linhas por milímetro.

(a) Calcule a dispersão linear recíproca deste instrumento para os espectros de primeira ordem.

(b) Se 3,0 cm da rede forem iluminados, qual será o poder de resolução de primeira ordem para esse monocromador?

(c) Qual será a diferença mínima de comprimento de onda que teoricamente poderá ser completamente resolvida por esse instrumento, em aproximadamente 560 nm?

7-20 Descreva a base para a detecção da radiação com o uso de transdutores de diodo de silício.

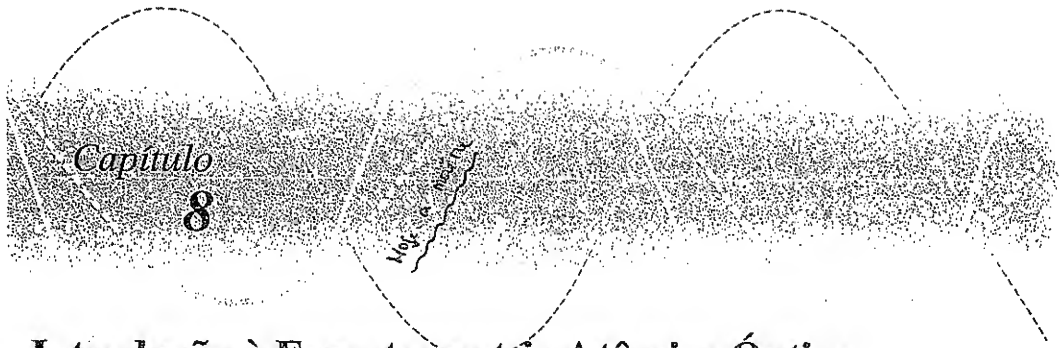
7-21 Faça a distinção entre (a) um espectroscópio, (b) um espectrógrafo, e (c) um espectrofotômetro.

7-22 Um interferômetro de Michelson apresenta uma velocidade de 1,25 cm/s para seu espelho. Qual será a freqüência de um interferograma para (a) radiação UV de 300 nm, (b) radiação visível de 700 nm, (c) radiação infravermelha de 7,5 μm, e (d) radiação infravermelha de 20 μm?

7-23 Considerando um interferômetro de Michelson, qual é o deslocamento do espelho requerido para produzir uma resolução suficiente para separar:

(a) picos de infravermelho em 20,34 e 20,35 μm?

(b) picos de infravermelho em 2,500 e 2,501 μm?



Capítulo 8

Introdução à Espectrometria Atômica Óptica

Há três tipos principais de métodos espectrométricos para a identificação de elementos presentes em amostras e para a determinação de suas concentrações: (1) espectrometria óptica, (2) espectrometria de massa e (3) espectrometria de raios X. Na espectrometria óptica, os elementos presentes em uma amostra são convertidos em átomos gasosos ou íons elementares por um processo chamado atomização. A absorção ultravioleta/visível, emissão ou fluorescência das espécies atômicas no vapor é então medida. Na espectrometria atômica de massa, as amostras são também atomizadas, mas os átomos gasosos são convertidos a íons positivos (comumente de carga unitária) e separados com base em suas razões massa-carga. São obtidos então dados quantitativos pela contagem dos íons separados. Na espectrometria de raios X, não é necessária a atomização pois, para a maioria dos elementos, os espectros de raios X são independentes de como eles estão quimicamente combinados em uma amostra. As medidas podem ser feitas com base na medida direta dos espectros de fluorescência, absorção ou emissão da amostra.

Neste capítulo, apresentamos primeiramente uma abordagem teórica das fontes e propriedades dos espectros ópticos atômicos. Apresentamos em seguida os vários métodos que são empregados na atomização das amostras para análise elementar. Finalmente, descrevemos com algum detalhamento as várias técnicas que são empregadas para a introdução de amostras nos atomizadores que são usados nas espectrometrias ópticas de absorção, emissão e fluorescência bem como na espectrometria atômica de massa.

O Capítulo 9 é voltado para a mais empregada de todas as técnicas de espectrometria atômica, a absorção atômica. O Capítulo 10 trata dos vários tipos de técnicas de emissão atômica. Encerram esta seção dois capítulos breves: um, sobre a espectrometria atômica de massa e outro, sobre a espectrometria atômica de raios X.

8A ESPECTROS ATÔMICOS ÓPTICOS

Nesta seção, abordaremos brevemente a base teórica da espectrometria atômica óptica e algumas das características importantes dos espectros ópticos.

8A-1 Diagramas de Níveis de Energia

O diagrama de níveis de energia para elétrons mais externos de um elemento é um método conveniente para a descrição dos processos nos quais estão baseados os vários métodos de espectroscopia atômica. O diagrama para o sódio, mostrado na Figura 8-1a, é típico. Observe que a escala de energias é linear em unidades de elétron-volts (eV), fixando o valor zero para o orbital 3*s*. A escala se estende até cerca de 5,2 eV, a energia necessária para remover um elétron 3*s*, produzindo, dessa forma, um íon sódio.

As energias dos vários orbitais atômicos estão indicadas no diagrama por linhas horizontais. Observe que os orbitais *p* estão desdobrados em dois níveis que diferem muito pouco em energia. Essa diferença pode ser entendida se supormos que um elétron gira em torno de seu eixo, a que chamamos movimento de spin, e que a direção desse movimento pode ser a mesma ou oposta ao seu movimento orbital. Ambos os movimentos, spin e orbital, criam campos magnéticos como resultado da carga transportada pelo elétron. Os dois campos interagem atrativamente se os dois movimentos ocorrem em direções opostas: uma força repulsiva é gerada quando os movimentos são paralelos. Como conseqüência, a energia do elétron cujo spin se opõe ao movimento orbital

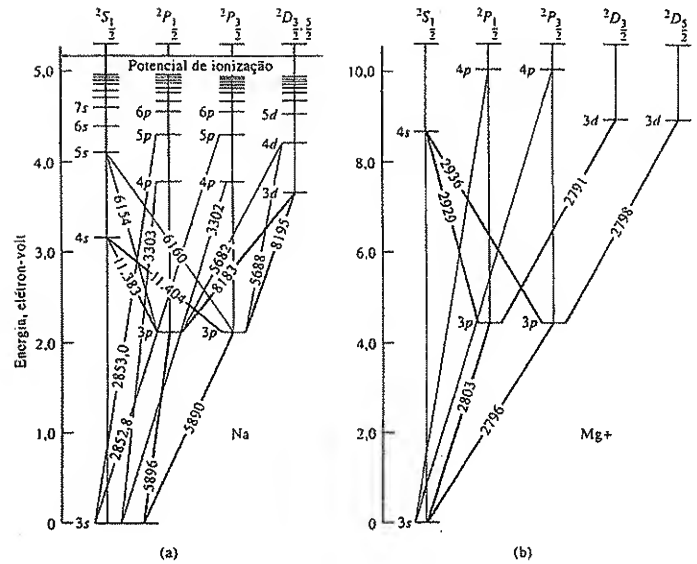


Figura 8-1 Diagramas de níveis de energia para (a) sódio atômico e (b) íon magnésio(I). Observe a similaridade no padrão de linhas mas não nos comprimentos de onda reais.

é um pouco menor que a energia gerada por movimentos paralelos. Diferenças similares existem nos orbitais *d* e *f*, mas suas magnitudes são normalmente muito pequenas para serem detectadas, então apenas um nível de energia é indicado para os orbitais *d* na Figura 8-1a.

O desdobramento de níveis mais altos de energia dos orbitais *p*, *d* e *f* em dois estados é característico de todas as espécies que contêm um *único* elétron externo. Assim, o diagrama de níveis de energia para o íon magnésio de carga unitária, mostrado na Figura 8-1b, tem a mesma aparência geral que a de um átomo sódio não-carregado. Assim, também são similares os diagramas para o íon alumínio bivalente positivo e para o restante dos átomos dos metais alcalinos. É importante notar, entretanto, que a diferença de energia entre os estados 3*p* e 3*s* é aproximadamente o dobro para o íon magnésio que para o sódio devido à carga nuclear do magnésio ser maior.

Uma comparação entre a Figura 8-1b e a Figura 8-2 mostra que os níveis de energia, e portanto o espectro, de um íon são muito diferentes de seu átomo-pai. Para o magnésio atômico, com dois elétrons mais externos, os estados singlete e triplete excitados têm energias diferentes. No estado singlete excitado, os spins dos dois elétrons são opostos e diz-se que estão emparelhados (ou pareados); nos estados triplete, os spins estão desemparelhados (Seção 15A-1). Usando as setas para representar o spin, o estado fundamental e os dois estados excitados podem ser representados como na Figura 8-3. Observe que, assim como acontece com as moléculas, o estado triplete excitado tem energia mais baixa que o correspondente estado singlete.

Os orbitais *p*, *d* e *f* do estado triplete são desdobrados em três níveis que diferem ligeiramente em energia. Esses desdobramentos podem ser entendidos se levarmos em conta a interação entre os campos associados com os spins dos elétrons mais externos e o campo resultante que se origina dos movimentos orbitais de todos os elétrons. No estado singlete, os dois spins estão emparelhados, e os efeitos de seus respectivos campos magnéticos se cancelam; assim, não se observa desdobramento de energia. No estado triplete, entretanto, os dois spins estão desemparelhados (isto é, seus momentos de spin têm a mesma direção). O efeito do momento magnético orbital sobre o campo magnético dos spins combinados produz um desdobramento do nível *p* em um triplete. Esse comportamento é característico de todos os átomos alcalinos terrosos, os íons alumínio e berílio monovalentes, e assim por diante.

À medida que o número de elétrons mais externos às camadas fechadas torna-se maior, o diagrama de níveis de energia aumenta em complexidade. Assim, com três elétrons mais externos, ocorre um desdobramento de níveis de energia em dois e quatro estados; com quatro elétrons mais externos, aparecem os estados singlete, triplete e quintuplete.

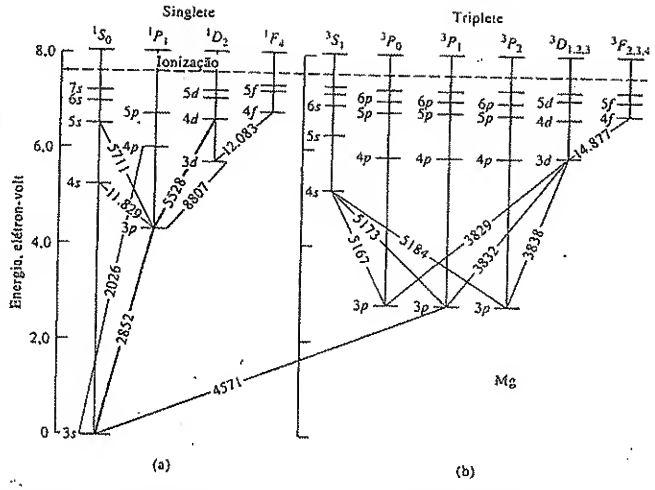


Figura 8-2 Diagrama de níveis de energia para o magnésio atômico. As intensidades relativas das linhas estão indicadas aproximadamente pelas espessuras das linhas conectando os estados. Observe que a transição singlete/triplete é consideravelmente menos provável que a transição singlete para singlete.

Embora a correlação dos espectros atômicos com os diagramas de níveis de energia para elementos como o sódio e o magnésio seja relativamente direta e de fácil interpretação teórica, o mesmo não se pode dizer para elementos mais pesados, particularmente para metais de transição. Essas espécies têm um número maior de níveis de energia proximamente espaçados; como conseqüência, o número de linhas de absorção ou de emissão pode ser enorme. Por exemplo, Harvey[1] listou o número de linhas observadas nos espectros de arco e de centelha de átomos neutros e íons monovalentes para uma variedade de elementos. Para os metais alcalinos, esse número está em um intervalo de 30 para o lítio até 645 para o césio; para os alcalinos terrosos, o magnésio tem 173, o cálcio 662 e o bário 472. Por outro lado, as linhas típicas da série de transição são 2277 para o cromo, 4.757 para o ferro e 5.755 para o cério. Um número menor de linhas são excitadas nos atomizadores de temperaturas mais baixas, como os de chama; ainda assim, os espectros de chama dos metais de transição são consideravelmente mais complexos que os espectros de espécies com números atômicos menores.

Observe que as transições de radiação mostradas nas Figuras 8-1 e 8-2 são observadas somente entre certos estados de energia. Por exemplo, não ocorrem as transições dos estados 5*s* ou 4*s* para os estados 3*s*, assim como também não ocorrem transições entre os vários estados *p* ou entre os vários estados *d*. Tais transições são "proibidas" e existem regras de *seleção* que permitem prever quais transições poderão ocorrer ou não. Essas regras estão além do objetivo deste livro.

Espectros de Emissão Atômica

Na temperatura ambiente, essencialmente todos os átomos de uma amostra estão no estado fundamental. Nessas circunstâncias, por exemplo, o único elétron mais externo de um átomo de sódio ocupa o orbital 3*s*. A excitação desse elétron para orbitais mais altos pode resultar do aquecimento em uma chama, um plasma ou um arco elétrico ou centelha. Entretanto, o tempo de vida desse átomo excitado é breve e logo ele retorna ao estado fundamental acompanhado pela emissão de um fóton de radiação. As linhas verticais na Figura 8-1a indicam algumas das transições eletrônicas comuns que seguem à excitação dos átomos de sódio; também é mostrado o comprimento de onda da radiação resultante. As duas linhas em 5890 e 5896 Å são as mais intensas e são responsáveis pela coloração amarela que pode ser observada quando sais de sódio são introduzidos em uma chama.

A Figura 8-4 mostra uma parte de um espectro de emissão para o sódio. A excitação, nesse caso, foi o resultado de borrifar uma solução de cloreto de sódio em uma chama oxigênio/hidrogênio. Observe que há um pico muito intenso à direita, que está fora de escala, e corresponde às transições 3*p* para 3*s* em 5896 e 5890 Å mostradas na Figura 8-1a. O poder de resolução do monocromador usado foi insuficiente para separar os picos. Essas duas linhas são *linhas de ressonância* as quais envolvem transições entre estados eletrônicos excitados e o estado fundamental. Como mostrado na Figura 8-1, aparecem outras linhas renovantes em 3302 e 3303 Å bem como em 2853,0 e 2852,8 Å. O pico muito menor em cerca de 5700 Å na Figura 8-4, que na realidade são dois picos não-resolvidos e que não são de ressonância, é devido às transições 4*d* para 3*p* também mostradas no diagrama de níveis de energia da Figura 8-1.

Espectros de Absorção Atômica

Em um meio gasoso quente, os átomos de sódio são capazes de *absorver* a radiação de comprimentos de onda característicos das transições eletrônicas dos estado 3*s* para estados excitados superiores. Por exemplo, são observados experimentalmente picos de absorção pronunciados em 5890, 5896, 3302, e 3303 Å. Voltando à Figura 8-1a, é evidente que cada par desses picos corresponde a transições entre os estados 3*s* para os níveis 3*p* e 4*p*, respectivamente. Deve ser mencionado que a absorção não-ressonante devido à transição do estado 3*p* para 5*s* é muito fraca e não pode ser detectada, pois o número de átomos de sódio no estado 3*p* é geralmente pequeno na temperatura de uma chama. Então, tipicamente, um espectro de absorção atômica consiste predominantemente de linhas de ressonância, que são o resultado de transições do estado fundamental para níveis superiores.

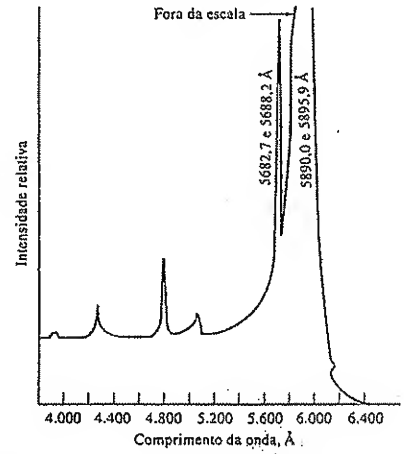


Figura 8-4 Parte de um espectro de emissão em chama para o sódio.

Espectros de Fluorescência Atômica

Átomos ou íons em uma chama podem fluorescer por irradiação com uma fonte intensa que contenha comprimentos de onda que são absorvidos pelo elemento. O espectro de fluorescência é medido mais convenientemente a um ângulo de 90 graus em relação ao caminho óptico. A radiação observada é mais comumente o resultado da fluorescência ressonante que envolve transições dos estados excitados retornando ao estado fundamental. Por exemplo, quando átomos de magnésio são expostos a uma fonte ultravioleta, a radiação de 2.852 Å é absorvida à medida que os elétrons são promovidos do nível 3*s* para o 3*p* (veja Figura 8-2); a fluorescência ressonante emitida nesse mesmo comprimento de onda pode ser usada para análise. Um outro mecanismo pode ocorrer quando átomos de sódio absorvem radiação de comprimento de onda de 3303 Å: os elétrons são promovidos para o estado 4*p* (veja Figura 8-1a). Uma transição sem emissão de radiação para os dois estados 3*p* ocorre mais rapidamente que a transição para o estado fundamental que produz fluorescência. Como conseqüência, a fluorescência observada ocorre em 5890 e 5896 Å.

A Figura 8-5 ilustra um terceiro mecanismo para fluorescência atômica. Alguns átomos de tálio, excitados em uma chama, retornam ao estado fundamental em duas etapas, incluindo a etapa de emissão de fluorescência em 5.350 Å; e a desativação sem emissão de radiação para o estado fundamental ocorre em seguida. Também é observada uma fluorescência ressonante em 3776 Å.

8A-2 Larguras das Linhas Atômicas

As larguras das linhas atômicas são de considerável importância em espectroscopia atômica. Por exemplo, linhas estreitas são altamente desejáveis tanto para trabalhos de emissão como de absorção porque reduzem a possibilidade de interferências devido à superposição com outras linhas do espectro. Além disso, como será visto posteriormente, as larguras de linha são de importância fundamental nos projetos dos instrumentos para espectroscopia de absorção atômica. Por essas razões, é conveniente considerar algumas das variáveis que influenciam a largura das linhas espectrais.

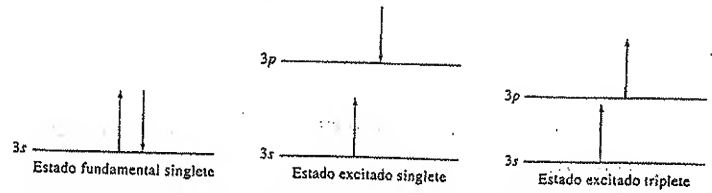


Figura 8-3 Orientações dos spins nos estados fundamental e excitado singlete e estado excitado triplete.

[1] C. E. Harvey. *Spectrochemical Procedures*, Capítulo 4. Glendale, CA: Applied Research Laboratories, 1950.

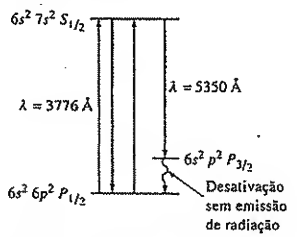


Figura 8-5 Diagrama de níveis de energia para o tálio, mostrando a fonte das duas linhas de fluorescência.

Como mostrado da Figura 8-6, as linhas de emissão e de absorção atômica são em geral constituídas de uma distribuição simétrica de comprimentos de onda em torno do comprimento de onda médio λ_0, que é o comprimento de onda da absorbância máxima para a radiação absorvida ou a intensidade máxima para a radiação emitida. A energia associada a λ_0 é igual à diferença exata de energia entre os dois estados quânticos responsáveis pela absorção ou emissão.

Um exame do diagrama de níveis de energia, como o mostrado na Figura 8-1a, sugere que uma linha atômica contém um único comprimento de onda λ_0 – ou seja, como uma linha resulta de uma transição de um elétron entre dois estados discretos de energia de valor único, a largura de linha deverá ser nula. Vários fenômenos, entretanto, provocam alargamento da linha de modo que todas as linhas atômicas têm larguras finitas, como as mostradas na Figura 8-6. Observe que a *largura de linha* ou *largura de linha efetiva* $\Delta\lambda_{1/2}$ de uma linha de absorção ou emissão atômica é definida como sua largura em unidades de comprimento de onda quando medida na metade de sua intensidade máxima. Este é o ponto escolhido porque a medida pode ser feita com mais exatidão do que na linha de base.

O alargamento da linha se origina de quatro fontes, incluindo: (1) o efeito devido ao princípio da incerteza, (2) o efeito Doppler, (3) efeitos de pressão devido a colisões entre átomos de mesma espécie e átomos diferentes, e (4) efeitos elétrico e magnético. Somente os três primeiros são pertinentes a esta discussão. O efeito do campo magnético será discutido na Seção 9C-1, junto com o efeito Zeeman.

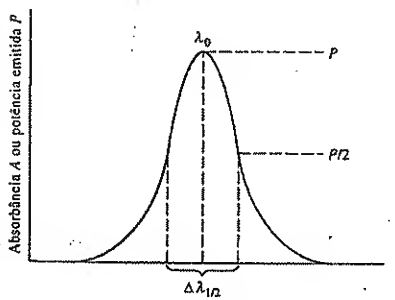


Figura 8-6 Perfil de uma linha atômica mostrando como é definida a largura de linha efetiva $\Delta\lambda_{1/2}$.

Alargamento de Linha por Efeito do Princípio da Incerteza

As linhas espectrais sempre têm larguras finitas porque seus tempos de vida de um ou de ambos estados de transição são finitos, o que leva a incertezas nos tempos de transição e ao alargamento da linha como conseqüência do princípio da incerteza (veja Seção 6C-6). Isto é, se os tempos de vida de dois estados tendem ao infinito, então a largura de uma linha atômica resultante de uma transição entre os dois estados tende a zero. Se o tempo de vida do estado eletrônico fundamental é longo, o tempo de vida dos estados excitados será, normalmente, breve, em torno de 10^{-7} a 10^{-8} s em um caso típico. O Exemplo 8-1 ilustra como a largura de uma linha de emissão atômica pode ser estimada do seu tempo de vida médio e empregando o princípio da incerteza.

EXEMPLO 8-1

O tempo de vida médio do estado excitado produzido pela irradiação do vapor de mercúrio com um pulso de radiação de 253,7 nm é de 2×10^{-8} s. Calcule o valor aproximado para a largura da linha de fluorescência produzida desta maneira.

De acordo com o princípio da incerteza (Equação 6-25),

$$\Delta\nu \cdot \Delta t > 1$$

Substituindo 2×10^{-8} s para Δt obtemos, após rearranjo, a incerteza em $\Delta\nu$ na freqüência da radiação emitida:

$$\Delta\nu = 1/(2 \times 10^{-8}) = 5 \times 10^{7}\ \text{s}^{-1}$$

Para obter a relação entre a incerteza na freqüência e a incerteza em unidades de comprimento de onda, escrevemos a Equação 6-2 na forma

$$\nu = c\lambda^{-1}$$

Diferenciando com relação à freqüência, chegamos a

$$d\nu = -1c\lambda^{-2}d\lambda$$

Rearranjando e fazendo $\Delta\nu$ tender a $d\nu$ e $\Delta\lambda_{1/2}$ tender a $d\lambda$, obtemos

$$|\Delta\lambda_{1/2}| = \frac{\lambda^2\Delta\nu}{c} =$$

$$\frac{(253{,}7\times10^{-9}\ \text{m})^2 \times 5\times10^{7}\ \text{s}^{-1}}{3\times10^{8}\ \text{m/s}} = 1{,}1\times10^{-14}\ \text{m}$$

$$= 1{,}1\times10^{-14}\ \text{m} \times 10^{10}\ \text{Å/m} = 1\times10^{-4}\ \text{Å}$$

As larguras de linhas devido ao alargamento por efeito do princípio da incerteza são chamadas de *larguras de linha naturais* e geralmente são da ordem de 10^{-4} Å, como mostrado no Exemplo 8-1.

Alargamento Doppler[2]

O comprimento de onda da radiação emitida ou absorvida por um átomo que se move rapidamente diminui se o movimento for em direção a um transdutor e aumenta se o átomo se afastar do transdutor (veja Figura 8-7). Esse fenômeno é conhecido como *deslocamento Doppler* e é observado não somente com radiação eletromagnética mas também com ondas sonoras. Por exemplo, o deslocamento Doppler ocorre quando um automóvel buzina enquanto passa um pedestre. Conforme o automóvel se aproxima do observador, cada vibração sonora sucessiva da buzina é emitida a uma distância que está cada vez mais perto do observador. Assim, cada onda sonora atinge o pedestre um pouco mais cedo do que ocorreria se o carro estivesse parado. O resultado é uma freqüência mais alta ou um som da buzina mais estridente. Quando o automóvel está junto ao observador, as ondas chegam diretamente ao ouvido em uma perpendicular ao carro, de forma que não há deslocamento na freqüência. Quando o carro se afasta do pedestre, cada onda é emitida em uma distância um pouco maior que a onda precedente; como resultado, a freqüência se torna menor, e o som é menos agudo.

A magnitude do deslocamento Doppler aumenta com a velocidade na qual a espécie emissora ou absorvedora se aproxima ou se afasta do transdutor. O efeito Doppler é usado em astronomia para medir a velocidade de afastamento das galáxias de nossa posição na Terra. A relação entre o *deslocamento Doppler* ou *deslocamento para o vermelho*, $\Delta\lambda$, e a velocidade v de afastamento da galáxia é dada pela equação

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v}{c}$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da linha sem deslocamento de um elemento em repouso relativo ao observador, e c é a velocidade da luz. Durante os anos 1920, o famoso astrônomo Edwin Hubble encontrou uma proporcionalidade entre os *deslocamentos Doppler* das linhas conhecidas no espectro das galáxias que estão se afastando e as distâncias até as galáxias medidas por outros meios. Em um gráfico linear da velocidade de afastamento da galáxia *versus* a distância da Terra, a inclinação da reta é chamada de *constante de Hubble*, a qual fornece uma medida da idade do universo bem como a base para a *teoria do Big Bang* e outras teorias sobre sua formação e evolução.

Em uma coleção de átomos em um ambiente quente, como uma chama, o movimento atômico ocorre em todas as direções. Cada átomo exibe uma distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann, na qual a velocidade média de uma espécie particular de átomo aumenta com a raiz quadrada da temperatura absoluta. Deslocamentos Doppler máximos são exibidos por átomos que se movem com velocidades maiores ou se aproximando ou se afastando do transdutor. Não há deslocamento Doppler associado a átomos que se movem perpendicularmente ao transdutor. Deslocamentos intermediários ocorrem para os átomos restantes e são uma função de sua velocidade e direção. Assim, o transdutor encontra uma distribuição aproximadamente simétrica de comprimentos de onda, com o máximo correspondendo ao deslocamento Doppler nulo. O efeito Doppler observado para o caso de chamas leva a linhas cuja larguras são cerca de duas ordens de grandeza maiores que as larguras das linhas naturais.

[2] Para um tratamento quantitativo do alargamento Doppler e alargamento por pressão, veja J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 210–212. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

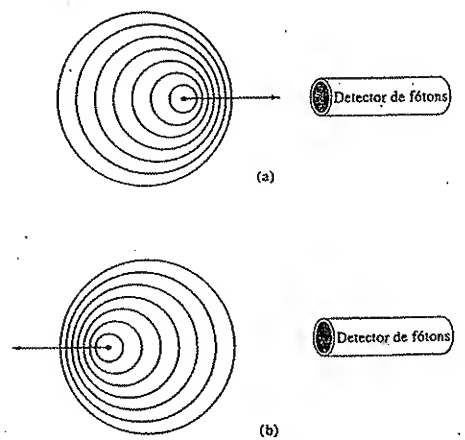


Figura 8-7 Causa do alargamento Doppler. (a) O átomo que se move em direção à radiação incidente vê a crista da onda mais freqüentemente e então absorve radiação em uma freqüência mais alta que a real. (b) O átomo que se move na mesma direção que a radiação incidente encontra menos cristas de onda e absorve em uma radiação menor que a real.

Alargamento por Pressão

O alargamento por pressão se origina de colisões das espécies emissoras ou absorvedoras com outros átomos ou íons no meio aquecido. Essas colisões provocam pequenas variações nos níveis de energia fundamentais e resultam em um intervalo de comprimentos de onda emitidos ou absorvidos. Em uma chama, as colisões são principalmente entre os átomos do analito e os vários produtos de combustão do combustível, o que leva a alargamentos de duas ou três ordens de magnitude maiores que as larguras de linha naturais. O alargamento em lâmpadas de cátodo oco e lâmpadas de descarga que são usadas como fontes em espectroscopia de absorção atômica ocorre, em grande parte, como conseqüência de colisões entre os átomos emissores e outros átomos da mesma espécie. Em lâmpadas de xenônio e de mercúrio em alta pressão, o alargamento por pressão desse tipo é tão grande que é produzida radiação contínua nas regiões ultravioleta e visível.

8A-3 O Efeito da Temperatura sobre os Espectros Atômicos

A temperatura exerce um efeito pronunciado na razão entre o número de partículas atômicas excitadas e não-excitadas em um atomizador. A magnitude desse efeito pode ser obtida a partir da *equação de Boltzmann*, que usualmente é escrita na forma

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0}\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \qquad (8\text{-}1)$$

Aqui, N_j e N_0 são os números de átomos em um estado excitado e no estado fundamental, respectivamente, k é a constante de Boltzmann ($1{,}28\times10^{-23}$ J/K), T é a temperatura em kelvin e E_j é a diferença de energia em joule entre o estado excitado e o estado fundamental. As quantidades P_j e P_0 são fatores estatísticos que são determinados pelo número de estados que tem energia igual em cada nível quântico.

EXEMPLO 8-2

Calcule a razão entre os átomos de sódio nos estados excitados $3p$ e o número de átomos no estado fundamental em 2500 e 2510 K.

Para calcular E_j na Equação 8-1, empregamos o comprimento de onda de 5893 Å para as duas linhas de emissão do sódio que envolvem as transições $3p \rightarrow 3s$. Para obter a energia em joule, empregamos os fatores de conversão que estão na contracapa deste livro.

$$\text{número da onda} = \frac{1}{5893\text{Å}\times10^{-8}\text{cm/Å}} = 1{,}697\times10^{4}\,\text{cm}^{-1}$$

$$E_j = \frac{1{,}697\times10^{4}}{\text{cm}}\times1{,}986\times10^{-23}\,\text{Jcm} = 3{,}37\times10^{-19}\,\text{J}$$

Há dois estados quânticos no nível $3s$ e seis para o $3p$. Então,

$$\frac{P_j}{P_0} = \frac{6}{2} = 3$$

Substituindo na Equação 8-1 resulta

$$\frac{N_j}{N_0} = 3\exp\left(\frac{-3{,}37\times10^{-19}\,\text{J}}{1{,}38\times10^{-23}\,\text{JK}^{-1}\times2500\,\text{K}}\right)$$

ou

$$\frac{N_j}{N_0} = 3\times5{,}725\times10^{-5} = 1{,}72\times10^{-4}$$

Substituindo 2500 por 2510 nas equações precedentes, resulta

$$\frac{N_j}{N_0} = 1{,}79\times10^{-4}$$

O Exemplo 8-2 demonstra que uma flutuação de temperatura de apenas 10 K resulta em um aumento de 4% no número de átomos de sódio excitados. Isto pode acarretar um aumento correspondente na potência emitida das duas linhas. Assim, um método analítico baseado na medida de emissão requer um rígido controle da temperatura de atomização.

Os métodos de fluorescência e de absorção são teoricamente menos dependentes da temperatura porque ambas as medidas estão baseadas nos átomos inicialmente *não-excitados*, em vez daqueles que foram excitados termicamente. No exemplo que acabamos de considerar, somente cerca de 0,017% dos átomos de sódio foram excitados termicamente a 2500 K. Um método de emissão está baseado nessa pequena fração do analito. Em contraste, as medidas de absorção e de fluorescência usam 99,98% do analito presente como átomos de sódio não-excitados para produzir os sinais analíticos. Observe também que, enquanto uma variação de 10 K na temperatura provoca um aumento de 4% dos átomos excitados, a variação correspondente *relativa* da porcentagem de átomos não-excitados não é significativa.

As flutuações de temperatura em geral exercem uma influência indireta nas medidas de absorção atômica e de fluorescência de vários modos. Um aumento na temperatura geralmente aumenta a eficiência do processo de atomização e, então, o número total de átomos no vapor. Mais ainda, ocorrem alargamento da linha e uma conseqüente diminuição na altura do pico, pois as partículas se deslocam em velocidades maiores, o que intensifica o efeito Doppler. Finalmente, as variações de temperatura influenciam o grau de ionização do analito e, então, a concentração de analito não-ionizado sobre o qual a análise usualmente está baseada (veja página 208). Devido a esses vários efeitos, um controle razoável da temperatura da chama também é necessário para medidas quantitativas de absorção e de fluorescência.

A grande razão entre átomos não-excitados e excitados no meio de atomização leva a outra comparação interessante dos três métodos atômicos. Como os métodos de absorção atômica e de fluorescência atômica estão baseados em uma população muito grande de átomos, deveríamos esperar que fossem muito mais sensíveis que os procedimentos de emissão. Entretanto, essa vantagem aparente é reduzida no método de absorção, pelo fato que uma medida de absorbância envolve o cálculo de uma diferença ($A = \log P_0 - \log P$); quando P e P_0 são quase iguais, entretanto, espera-se erros relativos muito maiores nesta diferença. Como conseqüência, os procedimentos de emissão e de absorção tendem a ser complementares em sensibilidade, uma técnica sendo vantajosa para um grupo de elementos e outra para um grupo diferente. Com base na população ativa de átomos, os métodos de fluorescência atômica deveriam ser, pelo menos em teoria, os mais sensíveis entre os três.

8A-4 Espectros de Banda e Contínuos Associados a Espectros Atômicos

Quando os espectros atômicos de linhas são gerados, em geral, além do espectro de linhas, também são produzidas radiações contínua e de banda. Por exemplo, a Figura 6-15 mostra a presença de bandas moleculares e de radiação contínua, sendo esta última resultante da radiação térmica da matéria particulada quente encontrada no meio de atomização. Como veremos depois, plasmas, arcos e centelhas também produzem radiação contínua e de bandas.

Os espectros de bandas são freqüentemente encontrados na determinação dos elementos por espectrometria de emissão e absorção atômica. Por exemplo, quando soluções de íon cálcio são atomizadas em uma chama de baixa temperatura, as bandas de emissão e de absorção molecular para o CaOH aparecem na região de 554 nm (veja Figura 8-8), o que pode ser usado para a determinação de concentrações do elemento. Mais comumente, entretanto, a presença de bandas moleculares e de radiação contínua representa uma fonte potencial de interferência, que deve ser tratada através de uma escolha apropriada do comprimento de onda, de correção de radiação de fundo ou de uma mudança nas condições de atomização.

8B MÉTODOS DE ATOMIZAÇÃO

Para obter tanto espectros atômicos ópticos como de massa, os constituintes de uma amostra devem ser convertidos em átomos gasosos ou átomos ionizados, que podem ser determinados por medidas de espectros de emissão, de absorção, de fluorescência ou de massa. Como observado anteriormente, o processo pelo qual a amostra é convertida em um vapor atômico é chamado de *atomização*. A precisão e a exatidão dos métodos atômicos são dependentes fundamentalmente das etapas de atomização e de introdução da amostra na região de atomização. Os tipos comuns de atomizadores estão listados na Tabela 8-1. Descrições detalhadas de vários desses dispositivos podem ser encontradas nos Capítulos 9, 10 e 11.

8C MÉTODOS DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS

A *introdução da amostra* tem sido chamada de "calcanhar de Aquiles" da espectroscopia atômica porque, em muitos casos, essa etapa limita a exatidão, a precisão e os limites de detecção das medidas espectrométricas atômicas.[3] O objetivo do sistema de introdução da amostra na espectroscopia atômica é transferir uma porção reprodutível e representativa de uma amostra em um dos atomizadores listados na Tabela 8-1, com alta eficiência e sem efeitos adversos de interferência. A facilidade com que esse objetivo pode ser

[3] R. F. Browner and A. W. Boorn, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 786A, 875A; *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*, J. Sneddon, Ed. New York: Elsevier, 1990.

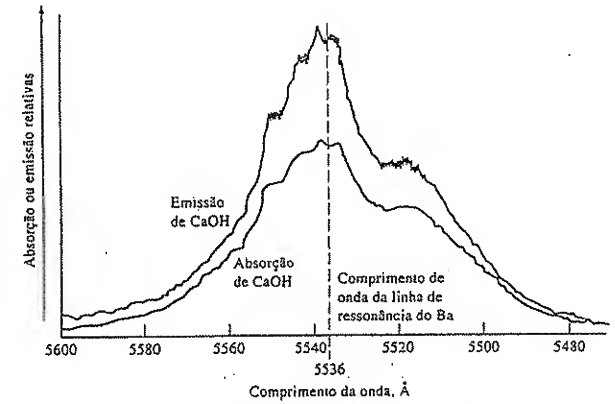


Figura 8-8 Espectros de chama e de absorção moleculares para CaOH e Ba (*adaptada de L. Capacho-Delgado and S. Sprague*, Atomic Absorption Newsletter, *1965*, 4, 363. *Cortesia de Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT*)

TABELA 8-1 Tipos de Atomizadores Usados para Espectrometria Atômica

Tipo de Atomizador	Temperatura Típica de Atomização, °C
Chama	1700–3150
Vaporização eletrotérmica (*electrothermal vaporization* – ETV)	1200–3000
Plasma de argônio indutivamente acoplado (*inductively coupled argon plasma* – ICP)	4000–6000
Plasma de argônio de corrente contínua (*direct current argon plasma* – DCP)	4000–6000
Plasma de argônio induzido por microondas (*microwave-induced argon plasma* – MIP)	2000–3000
Plasma de descarga de emissão (*glow discharge plasma* – GD)	Não-térmico
Arco elétrico	4000–5000
Centelha elétrica	40.000 (?)

atingido é fortemente dependente do estado físico e químico do analito e da matriz da amostra. Para amostras sólidas de materiais refratários, a introdução da amostra é, em geral, o problema principal; já para soluções e amostras gasosas, a introdução é freqüentemente uma etapa trivial. Por essa razão, a maioria dos estudos espectroscópicos são realizados sobre soluções.

Para as primeiras cinco fontes de atomização listadas na Tabela 8-1, as amostras são mais comumente introduzidas na forma de soluções (usualmente aquosas) ou menos freqüentemente como uma pasta fluída (uma suspensão de um pó muito fino em um líquido – *slurry*, em inglês). Para amostras que são difíceis de dissolver, entretanto, vários métodos têm sido propostos de forma a permitir a sua introdução em forma de sólidos ou de pó finamente disperso. Geralmente, as técnicas de introdução de amostras sólidas são menos reprodutíveis e estão mais sujeitas a erros e, como conseqüência, não são nem de perto aplicadas como aquelas baseadas em soluções aquosas. A Tabela 8-2 lista os métodos comuns para a introdução de amostra que são empregados em espectroscopia atômica e os tipos de amostras para os quais cada um deles é aplicável.

8C-1 Introdução de Amostras em Solução[4]

As soluções geralmente são introduzidas em um atomizador por um dos três primeiros métodos listados na Tabela 8-2. Dois deles envolvem *nebulização* na qual a amostra é convertida em um névoa de gotas finamente divididas (um *aerossol*) por um jato de gás comprimido. O fluxo de gás carrega a amostra para a região onde ocorre a atomização.

[4] Para uma excelente abordagem dos métodos de introdução de líquidos, veja A. G. T. Gustavsson, in *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd. ed, A. Montaser and D. W. Golightly, Eds., Chapter 15. New York: VCH Publishers, Inc., 1992.

TABELA 8-2 Métodos para Introdução de Amostras na Espectrometria Atômica

Método	Tipo de Amostra
Nebulização pneumática	Solução ou pasta fluída
Nebulização ultra-sônica	Solução
Vaporização eletrotérmica	Sólida, líquida, solução
Geração de hidretos	Solução de certos elementos
Inserção direta	Sólida, pó
Ablação por *laser*	Sólida, metal
Ablação por centelha ou arco	Sólida condutora
Lançamento de partículas por descarga de emissão	Sólida condutora

Nebulizadores Pneumáticos

As amostras para análise via espectrometria atômica são, na maioria das vezes, dissolvidas em meio aquoso e então introduzidas no atomizador por meio de um *nebulizador* que converte o líquido em uma nuvem fina, ou *aerossol*. A espécie mais comum de nebulizador é o tipo pneumático de tubo concêntrico, mostrado na Figura 8-9a, no qual a amostra líquida é sugada através de um tubo capilar por um fluxo de alta pressão de gás em torno da ponta do tubo (o efeito Bernoulli). Esse processo de transporte de líquido é chamado de *aspiração*. O gás em alta velocidade divide o líquido em pequenas gotas de vários tamanhos, que são então levados ao atomizador. Também são empregados nebulizadores de fluxo transversal, ilustrados na Figura 8-9b, nos quais o gás

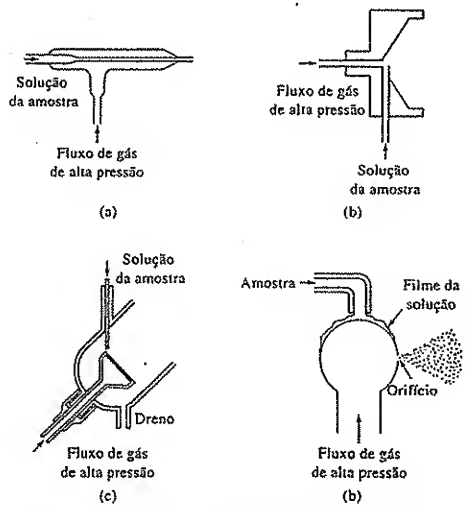


Figura 8-9 Tipos de nebulizadores pneumáticos: (a) tubo concêntrico, (b) fluxo transversal, (c) disco poroso, (d) Babington.

em alta pressão flui perpendicularmente à ponta do capilar. Normalmente, nesse tipo de nebulizador, o líquido é bombeado através do capilar. A Figura 8-9c mostra um esquema de um nebulizador tipo disco poroso, no qual a solução da amostra é bombeada sobre uma superfície fragmentada através da qual flui o gás transportador. Esse tipo de nebulizador produz um aerossol muito mais fino do que os dois anteriores. A Figura 8-9d mostra um nebulizador de Babington, que consiste de uma esfera oca na qual o gás em alta pressão é bombeado através de um pequeno orifício na superfície da esfera. O líquido que flui em um filme fino sobre a superfície da esfera é nebulizado por um jato do gás. Esse tipo de nebulizador está menos sujeito a entupimentos e, por isso, tem sido útil para amostras com alto conteúdo de sal ou para pastas fluídas com teor significativo de material particulado.

Nebulizadores Ultra-Sônicos

Vários fabricantes de instrumentos também oferecem nebulizadores ultra-sônicos nos quais a amostra é bombeada para a superfície de um cristal piezoelétrico que vibra a uma freqüência de 20 kHz a vários MHz. Tais nebulizadores produzem aerossóis mais densos e mais homogêneos que os produzidos pelos nebulizadores pneumáticos.

Vaporizadores Eletrotérmicos

Um vaporizador eletrotérmico (ETV) é um evaporador localizado em uma câmara fechada através da qual um gás inerte, como o argônio, flui, levando a amostra vaporizada para o atomizador. Uma pequena amostra sólida ou líquida é colocada em um condutor, como um cilindro de carbono ou um filamento de tântalo. Uma corrente elétrica faz então com que a amostra evapore rápida e completamente no gás argônio. Em contraste aos arranjos de nebulizadores que acabamos de considerar, um sistema eletrotérmico produz um sinal discreto e não um contínuo. Ou seja, o sinal de uma amostra atomizada aumenta até um máximo e depois decai até zero à medida que a amostra é varrida para o atomizador. A análise quantitativa é então obtida usando-se as alturas dos picos ou as áreas.

Técnicas de Geração de Hidretos

As técnicas de geração de hidretos fornecem um método para introdução de amostras que contém arsênio, antimônio, estanho, selênio, bismuto e chumbo em um atomizador na forma de gás.[5] Tal procedimento melhora os limites de detecção para esses elementos por um fator de 10 a 100. Como várias dessas espécies são altamente tóxicas, sua determinação em níveis baixos de concentração é de importância considerável. A toxicidade também exige que os gases para a atomização devam ser descartados de maneira eficiente e segura.

A geração rápida de hidretos voláteis pode ser conseguida pela adição de uma solução aquosa acidificada da amostra em um pequeno volume de uma solução aquosa a 1% de borohidreto de sódio contido em um recipiente de vidro; uma reação típica é dada pela equação

$$3BH^-_4 + 3H^+ + 4H_3AsO_3 \rightarrow 3H_3BO_3 + 4AsH_3\uparrow + 3H_2O$$

O hidreto volátil—neste caso, arsina— é varrido para a câmara de atomização por um gás inerte. A câmara geralmente é um tubo de sílica aquecido a várias centenas de graus em um forno ou em uma chama. A decomposição do hidreto ocorre, levando à formação de átomos do analito, cuja concentração é então determinada pela medida de absorção ou de emissão. O sinal é um pico similar ao que é obtido com atomização eletrotérmica.

8C-2 Introdução de Amostras Sólidas[6]

A introdução de sólidos na forma de pós, metais ou materiais particulados em atomizadores de chama e de plasma tem a vantagem considerável de evitar a etapa tediosa e que consome tempo de dissolução e decomposição da amostra. Tais procedimentos, entretanto, sofrem grandes dificuldades com relação a calibração, condicionamento da amostra, precisão e exatidão.

Uma variedade de técnicas tem sido proposta durante as últimas duas décadas para a introdução direta de sólidos nos atomizadores, de forma a evitar a etapa de dissolução ou decomposição da amostra. Essas técnicas assumiram diversas formas, incluindo: (1) inserção manual direta do sólido no dispositivo de atomização, (2) vaporização eletrotérmica da amostra e transferência para a região de atomização, (3) ablação do sólido por arco/centelha ou *laser* de forma a produzir um vapor que seja então varrido para o atomizador, (4) nebulização de pasta fluída na qual a amostra sólida finamente dividida é levada ao atomizador como um aerossol, consistindo de uma suspensão do sólido em um meio líquido, e (5) vaporização em um dispositivo de descarga luminosa. Nenhum desses procedimentos produz um resultado satisfatório como o de introdução da amostra por nebulização de soluções da amostra. A maioria dessas técnicas leva a um sinal analítico discreto ao invés de um sinal contínuo.

Inserção Direta da Amostra

Na técnica de inserção direta da amostra, a amostra é colocada fisicamente no atomizador. Para sólidos, a amostra po-

[5] Para uma abordagem detalhada desses métodos, veja T. Nakahara, em *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*, J. Sneddon, Ed., Chapter 10. New York: Elsevier, 1990; J. Didina and D. L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Spectroscopy*. New York: Wiley, 1995.

[6] Para uma descrição das técnicas de introdução de amostras sólidas, veja C. M. McLeod, M. W. Routh, and M. W. Tikkanen, em *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd. ed., A. Montaser and D. W. Golightly, Eds., Chapter 16. New York: VCH Publishers, Inc., 1992.

de ser colocada na forma de pó, que então é colocada sobre ou dentro de uma sonda que é inserida diretamente no atomizador. Com atomizadores de centelha e de arco elétrico, as amostras metálicas geralmente são introduzidas como um ou ambos os eletrodos a serem usados para formar o arco ou a centelha.

Vaporizadores Eletrotérmicos

Vaporizadores eletrotérmicos, que foram descritos brevemente em uma seção anterior sobre soluções, também são empregados para vários tipos de amostras sólidas. O aquecimento é efetuado em um conduto de aquecimento do suporte da amostra ou em um cilindro de grafite ou tântalo. Um gás inerte carrega então a amostra vaporizada para o atomizador.

Ablação por Centelha ou Arco

Descargas elétricas de vários tipos são muito empregadas para introdução de amostras sólidas nos atomizadores. A interação da descarga com a superfície de uma amostra sólida cria uma nuvem que é constituída de material particulado e a amostra vaporizada é então transportada para o atomizador por um fluxo de gás inerte. Esse processo é chamado de *ablação*.

Para que a ablação por arco e centelha seja bem-sucedida, a amostra deve ser eletricamente condutora ou deve ser misturada com um condutor. Normalmente, a ablação é efetuada em uma atmosfera inerte, como o fluxo de gás argônio. Dependendo da natureza da amostra, o sinal analítico resultante pode ser discreto ou contínuo. Vários fabricantes de instrumentos colocam à disposição acessórios para ablação por centelha e arco elétrico.

Observe que arco e centelha também resultam em uma atomização e excitação dos espectros de emissão atômica que são usados para análise. O processo por centelha também produz um número significativo de íons que podem ser separados e determinados por espectrometria de massa.

Ablação por Laser

A ablação por *laser* é um método relativamente novo e versátil de introduzir amostras sólidas em atomizadores. Similar à ablação com arco e centelha, um feixe de *laser* focalizado, de energia suficiente, é dirigido à superfície da amostra sólida, na qual ocorre a ablação convertendo a amostra em uma nuvem de vapor e matéria particulada que, em seguida, é varrida para o atomizador.

A ablação por *laser* é uma técnica versátil porque pode ser aplicada a sólidos condutores e não-condutores, amostras orgânicas e inorgânicas e materiais metálicos e em pó. Além disso, para análise de materiais, um feixe de *laser* focalizado permite a análise de pequenas áreas sobre a superfície de sólidos. Vários fabricantes de instrumentos oferecem amostradores de *laser*.

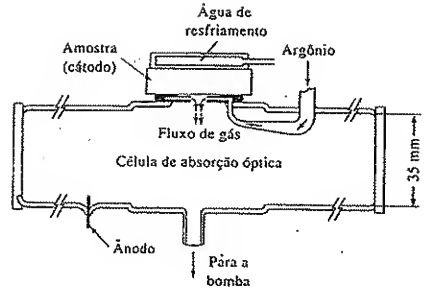


Figura 8-10 Um atomizador de descarga de emissão *(extraída de D. S. Gough, P. Hannaford, and R. M. Lowe,* Anal. Chem., 1989, 61, *1653; com permissão)*

A Técnica de Descarga Luminosa[7]

Um dispositivo de descarga luminosa (em inglês, *glaw discharge* – GD) é uma fonte versátil que simultaneamente realiza a introdução e a atomização da amostra (veja Figura 8-10). Resumidamente, a descarga por emissão ocorre em uma atmosfera de baixa pressão de argônio (1 a 10 torr) entre um par de eletrodos mantidos a um potencial cc de 250 a 1.000 V. O potencial aplicado faz com que o gás argônio se separe em íons argônio positivamente carregados e elétrons. O campo elétrico acelera os íons argônio para a superfície do cátodo que contém a amostra. Ocorre então a ejeção de átomos neutros da amostra por um processo chamado *sputtering*. A velocidade de *sputtering* pode ser tão alta como 100 μg/minuto.

O vapor atômico produzido em uma descarga de emissão é constituído de uma mistura de átomos e íons que podem ser determinados por absorção atômica ou por fluorescência ou por espectrometria de massa. Mais ainda, uma fração de espécies atomizadas presentes no vapor se apresenta no estado excitado. A relaxação das espécies excitadas produz uma emissão de baixa intensidade que pode ser usada para medidas de emissão óptica.

A mais importante das aplicações do atomizador de descarga por emissão tem sido a análise de metais e outras amostras condutoras, embora com modificações; também tem sido usada para amostras líquidas e materiais não-condutores, misturando-os com um condutor, como pó de grafite ou de cobre puro.

Fontes de descarga por emissão de vários tipos foram disponibilizadas por vários fabricantes de instrumentos.

[7] Veja R. K. Marcus, T. R. Harville. Y. Mei, e C. R. Shick, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 902A; W. W. Harrison, C. M. Barshick, J. A. Kingler, P. H. Ratliff, e Y. Mei, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 943A; R. K. Marcus, *Spectroscopy*, 1992, *7*(5), 12; *Glaw Discharge Spectroscopies*, R. K. Marcus, Ed., New York: Plenum Press, 1993.

8D QUESTÕES E PROBLEMAS

8-1 Por que o espectro de CaOH na Figura 8-8 é mais largo que a linha de emissão do bário?

8-2 O que é fluorescência ressonante?

8-3 Sob quais condições pode ocorrer um deslocamento de Stokes em espectroscopia atômica?

8-4 Quais são as larguras de linha naturais para as linhas de emissão e absorção atômicas?

8-5 Foi observado que as intensidades de emissão para o sódio, em uma chama quente, em 589,0 e 589,6 nm são maiores em uma solução que contém KCl do que quando o composto está ausente. Sugira uma explicação para isto.

8-6 A intensidade de uma linha para átomos de carbono é muito menor em chama de gás natural, do que opera em 1800°C, do que em uma chama de hidrogênio/oxigênio, cuja temperatura é 2700°C. Explique.

8-7 Cite um tipo de atomizador contínuo e um não-contínuo usados em espectroscopia atômica. Como os sinais de saída de um espectrômetro diferem para cada caso?

8-8 O efeito Doppler é uma das fontes de alargamento de linha em espectroscopia de absorção atômica. Os átomos que se movem em direção à fonte de luz são expostos a freqüências de radiação mais altas que aquelas em que os átomos se afastam da fonte. A diferença em comprimento de onda, $\Delta\lambda$, experimentada por um átomo que se move com velocidade v (comparada com a de repouso) é $\Delta\lambda/\lambda = v/c$, onde c é a velocidade da luz. Estime a largura de linha (em Å) da raia D do sódio (5893 Å) quando os átomos absorvedores estão nas temperaturas de (a) 2200 K e (b) 3000 K. A velocidade média de um átomo é dada por $v = \sqrt{8kT/\pi m}$, onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e m é a massa.

8-9 Para átomos de Na e íons Mg^+, compare as razões entre o número de partículas no estado excitado $3p$ e o número de partículas no estado fundamental nos casos:
(a) uma chama de gás natural gas/ar (2100 K).
(b) a uma chama de hidrogênio/oxigênio (2900 K).
(c) uma fonte de plasma indutivamente acoplado (6000 K).

8-10 No caso de fontes de altas temperaturas, os átomos de sódio emitem um dubleto com um comprimento de onda médio de 1139 nm. A transição responsável é a do estado $4s$ para $3p$. Calcule a razão do número de átomos excitados no estado $4s$ e os do estado fundamental $3s$, em
(a) uma chama de oxigênio-acetileno (3000°C).
(b) a parte mais quente de uma fonte de plasma indutivamente acoplado (~ 9000°C).

8-11 No intervalo de concentração de 500 a 2000 ppm de U, é encontrada uma relação linear entre a absorbância em 351,5 nm e a concentração. Em concentrações mais baixas, a relação não é linear a menos que aproximadamente 2000 ppm de um sal de um metal alcalino for introduzido na amostra. Explique.

Capítulo 9

Espectrometria de Absorção Atômica e de Fluorescência Atômica

Neste capítulo, consideramos dois tipos de métodos espectrométricos ópticos atômicos que empregam técnicas similares para introdução e atomização da amostra. O primeiro é a espectrometria de absorção atômica (AAS, atomic absorption spectrometry), a qual por aproximadamente meio século tem sido o método mais utilizado para a determinação de elementos inviduais em amostras analíticas. O segundo é a espectrometria de fluorescência atômica (AFS, atomic fluorescence spectrometry), a qual desde a metade dos anos 60 tem sido muito estudada. Entretanto, em contraste com o método de absorção, a fluorescência atômica não ganhou espaço como método de rotina para análise. Assim, enquanto vários fabricantes de instrumentos oferecem uma variedade de espectrômetros de absorção atômica, não há instrumentos comerciais disponíveis para fluorescência atômica no presente momento. Por causa dessa diferença de utilização, a maior parte deste capítulo é sobre espectrometria de absorção atômica[1]*, e restringimos a descrição sobre espectrometria de fluorescência atômica a uma breve seção ao final.*

9A TÉCNICAS DE ATOMIZAÇÃO DE AMOSTRAS

Nesta seção, descrevemos inicialmente com algum detalhamento os dois métodos mais comuns de atomização encontrados em espectrometria de absorção atômica e de fluorescência atômica: atomização por chama e atomização eletrotérmica. Depois voltamos nossa atenção para três procedimentos de atomização especializados que também são usados em ambos os tipos de espectrometria.

9A-1 Atomização por Chama

Em um atomizador de chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso, e levada à chama onde ocorre a atomização. Como mostrado na Figura 9-1, na chama, ocorre um conjunto complexo de processos inter-relacionados. O primeiro é a dessolvatação, no qual o solvente evapora produzindo um aerossol *molecular* de partículas sólidas muito pequenas. A dissociação da maior parte dessas moléculas resulta em um gás atômico. Alguns desses átomos assim formados ionizam gerando cátions e elétrons. Sem dúvida, também são produzidos outros átomos e moléculas na chama como resultado das interações do combustível com o oxidante e com as várias espécies presentes na amostra. Conforme indicado na Figura 9-1, uma fração das moléculas, dos átomos e dos íons também são excitados pelo calor da chama, resultando em espectros de emissão atômico, iônico e molecular. Com tantos processos complexos ocorrendo, não é surpreendente que a atomização seja a etapa mais crítica na espectroscopia de chama e a que limita a precisão de tais métodos. Por isso, é importante compreender as características das chamas e das variáveis que afetam estas características.

[1] Entre as referências gerais sobre espectrometria de absorção atômica encontramos: L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992; B. Magyar, *Guide-Lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis*. New York: Elsevier, 1982; J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 10. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1988; B. Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd. ed. New York: VCH Publishers, 1985. Para o histórico do desenvolvimento da espectroscopia de absorção atômica, veja S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 1024A; W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 1033A.

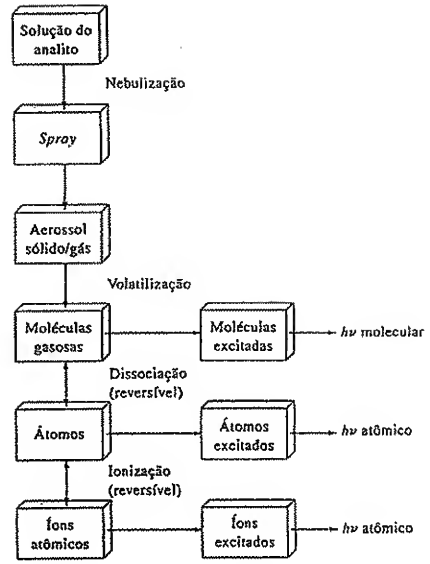


Figura 9-1 Processos que ocorrem durante a atomização.

Tipos de Chamas

A Tabela 9-1 lista os tipos comuns de combustíveis e oxidantes empregados em espectroscopia de chama e as faixas de temperatura obtidas com estas misturas. Observe que temperaturas de 1.700°C a 2.400°C são obtidas com os vários combustíveis quando o ar atua como oxidante. Nessas temperaturas, somente amostras que se decompõem facilmente são atomizadas. Para amostras mais refratárias, devem ser empregados oxigênio ou óxido nitroso como oxidante. Com combustíveis comuns, esses oxidantes produzem temperaturas de 2.500°C a 3.100°C.

As velocidades de queima listadas na quarta coluna de Tabela 9-1 são de considerável importância porque as chamas são estáveis somente em certos intervalos de fluxos de gás. Se o fluxo de gás não excede a velocidade de queima, a chama se propaga voltando ao queimador causando *flashback*. Conforme aumenta o fluxo, a chama cresce até atingir um ponto acima do queimador onde o fluxo de gás e a velocidade de queima são iguais. Nesta região, a chama é estável. Em fluxos mais altos, a chama aumenta e eventualmente atinge um ponto onde ela explode fora do queimador. Essas considerações realçam a importância do controle do fluxo da mistura combustível/oxidante. Esse fluxo é altamente dependente da espécie de combustível e oxidante que estão sendo usados.

Estrutura da Chama

Como mostrado na Figura 9-2, regiões importantes de uma chama incluem a *zona de combustão primária*, a *região entre zonas* e a *zona de combustão secundária*. A aparência e o tamanho relativo dessas regiões varia consideravelmente com a razão combustível-oxidante bem como com o tipo de combustível e oxidante. A zona de combustão primária em uma chama de hidrocarboneto é reconhecível pela sua luminescência azul provocada pelo espectro de bandas do C_2, CH e outros radicais. O equilíbrio térmico normalmente não é atingido nesta região e, portanto, raramente é usada para a espectroscopia de chama.

A área entre zonas, que é relativamente estreita em chamas estequiométricas de hidrocarbonetos, pode atingir vários centímetros em altura em fontes ricas em combustível acetileno/oxigênio ou acetileno/óxido nitroso. Normalmente, é rica em átomos livres e é a parte mais usada da chama para espectroscopia. Na zona secundária, os produtos do núcleo interno são convertidos a óxidos moleculares estáveis que são depois dispersados nas vizinhanças.

O perfil da chama fornece informação sobre os processos nas suas diferentes partes; é um gráfico constituído de curvas de nível que revela regiões da chama que têm valores similares para a variável de interesse. Algumas dessas variáveis incluem temperatura, composição química, absorbância e intensidade radiante ou fluorescente.

TABELA 9-1 Propriedades das Chamas

Combustível	Oxidante	Temperaturas, °C	*Velocidades Máximas* de Queima (cm s^{-1})
Gás natural	Ar	1.700-1.900	39-43
Gás natural	Oxigênio	2.700-2.800	370-390
Hidrogênio	Ar	2.000-2.100	300-440
Hidrogênio	Oxigênio	2.550-2.700	900-1.400
Acetileno	Ar	2.100-2.400	158-266
Acetileno	Oxigênio	3.050-3.150	1.100-2.480
Acetileno	Óxido nitroso	2.600-2.800	285

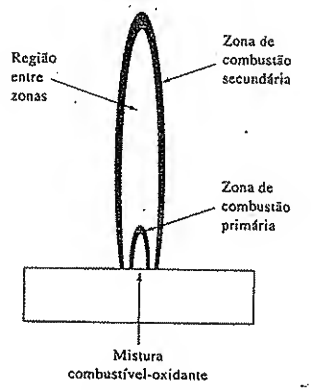


Figura 9-2 Regiões em uma chama.

Perfis de Temperatura. A Figura 9-3 mostra um perfil de temperatura de uma chama típica para espectroscopia atômica. A temperatura máxima está localizada na chama a aproximadamente 1 cm da zona primária de combustão. É importante – particularmente para os métodos de emissão – focalizar a mesma parte da chama na entrada da fenda para todas as medidas analíticas e de calibração.

Perfis de Absorbância da Chama. A Figura 9-4 mostra os perfis de absorção típicos para três elementos. O magnésio exibe um máximo na absorbância aproximadamente no meio da chama por causa de dois efeitos opostos. O aumento inicial na absorbância à medida que aumenta a distância da base resulta do aúmento no número de átomos de magnésio produzidos pela exposição mais longa ao calor da chama. Entretanto, conforme se aproxima a zona de combustão secundária, inicia-se apreciável oxidação do magnésio. Este processo leva a uma eventual diminuição na absorbância porque as partículas de óxido formadas não absorvem no comprimento de onda usado. Para obter uma sensibilidade analítica máxima, a chama deve ser movida para cima e para baixo com relação ao feixe até que seja obtido um máximo de absorbância.

O comportamento da prata, que não é oxidada facilmente, é um pouco diferente; como mostrado na Figura 9-4, um aumento contínuo no número de átomos, e então na absorbância, é observado da base para a periferia da chama. Em contraste, o cromo, que forma óxidos muito estáveis, mostra uma diminuição contínua na absorbância, começando próximo à ponta do queimador; essa observação sugere que a formação de óxidos predomina desde o princípio. Claramente, uma porção diferente da chama poderia ser usada para análise de cada um desses elementos. Os instrumentos mais sofisticados para espectroscopia de chama estão equipados com monocromadores que usam a radiação de partes relativamente pequenas da chama; o ajuste da posição da chama com relação à entrada da fenda é então fundamental.

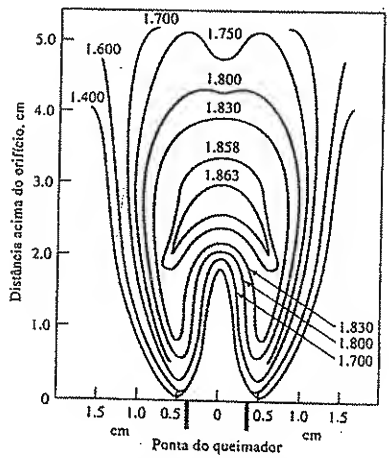


Figura 9-3 Perfis de temperatura, em °C, para uma chama de gás natural/ar (de B. Lewis e G. van Elbe, *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 94; com permissão)

Atomizadores de Chama

Os atomizadores de chama são empregados para espectroscopias de absorção atômica, de fluorescência e de emissão. A Figura 9-5 mostra um diagrama para um queimador de fluxo laminar típico, disponível comercialmente, que faz uso de um nebulizador de tubo concêntrico, tal como o mostrado na Figura 8-9a. O aerossol, formado pelo fluxo do oxidante, é misturado com o combustível e passa uma série de placas defletoras que removem quase todas com exceção das gotas menores de solução. Como resultado dos defletores, a maioria da amostra é coletada no fundo da câmara de

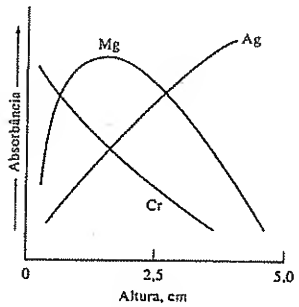


Figura 9-4 Perfil de absorbância da chama para três elementos.

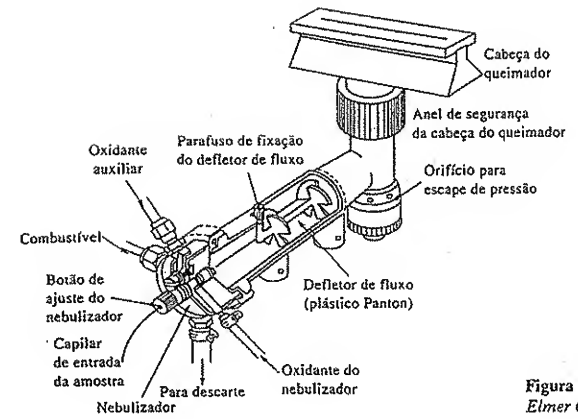


Figura 9-5 Um queimador de fluxo laminar *(cortesia de Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT)*

mistura, de onde é drenada para um recipiente de descarte. O aerossol, o oxidante e o combustível são queimados em uma fenda do queimador que resulta em uma chama de cerca de 5 ou 10 cm de comprimento.

Queimadores de fluxo laminar fornecem uma chama relativamente estática e de comprimento longo. Essas propriedades tendem a aumentar a sensibilidade e reprodutibilidade. A câmara de mistura nesse tipo de queimador contém uma mistura potencialmente explosiva que pode sofrer ignição por refluxo se os fluxos forem muito baixos. Observe que o queimador de fluxo laminar na Figura 9-5 está equipado com orifícios por esta razão.

Reguladores de Combustível e Oxidante. Uma variável importante que requer controle na espectroscopia de chama é o fluxo tanto do oxidante como do combustível. É desejável que seja possível variar cada um dentro de um intervalo considerável, de forma que as condições de atomização ótimas possam ser encontradas experimentalmente. O combustível e o oxidante são normalmente combinados em quantidades aproximadamente estequiométricas. Entretanto, para a determinação de metais que formam óxidos estáveis, pode ser mais desejável uma chama que contenha um excesso de combustível. Os fluxos são, em geral, controlados por meio de reguladores de pressão de diafragma duplo, seguidos por válvulas de agulha contidas no instrumento. O dispositivo mais usado para medidas de fluxo é o rotâmetro, que consiste de um tubo cônico, graduado e transparente que é montado verticalmente com a parte menor para baixo. Um peso cônico ou uma bóia esférica é elevada pelo fluxo de combustível; sua posição vertical é determinada pela grandeza do fluxo.

Características de Desempenho dos Atomizadores de Chama. Em termos de comportamento reprodutível, a atomização de chama parece ser superior a todos os outros métodos que têm sido desenvolvidos para introdução de amostras líquidas para espectrometria de absorção atômica e de fluorescência. Entretanto, em termos de eficiência de amostragem e de sensibilidade, os outros métodos de atomização são muito melhores. Podemos citar duas razões para uma baixa eficiência de amostragem da chama: uma grande parte da amostra flui para o dreno e o tempo de permanência de cada átomo no caminho óptico é breve ($\approx 10^{-4}$ s).

9A-2 Atomização Eletrotérmica

Os atomizadores eletrotérmicos, que apareceram no mercado por volta dos anos 1970, geralmente resultam em uma melhoria da sensibilidade porque a amostra inteira é atomizada em um período curto e o tempo médio de permanência dos átomos no caminho óptico é de um segundo ou mais.[2] Os atomizadores eletrotérmicos são usados para medidas de absorção atômica e fluorescência atômica, mas não têm sido aplicados para a produção direta de espectros de emissão. Entretanto, começaram a ser usados para vaporização das amostras para a introdução das mesmas em sistemas de espectroscopia de emissão de plasma indutivamente acoplado.

Nos atomizadores eletrotérmicos, evaporam primeiramente uns poucos mililitros de amostra, que depois são incineradas em uma temperatura um pouco mais alta em um tubo de grafite aquecido eletricamente, similar ao da Figura 9-6b, ou em um cilindro de grafite. Após a incineração, a cor-

[2] Para uma abordagem detalhada sobre os atomizadores eletrotérmicos, veja C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. London: The Chemical Society, 1978; A. Varma, *CRC Handbook of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press. 1989. Para revisões breves, veja B. V. L'vov, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 924A; S. R. Koirtyohann e M. L. Kaiser, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1515A; G. R. Carnick e W. Slavin, *Amer. Lab.*, 1988 (11), 88; 1989 (2), 90.

rente rapidamente aumenta até cerca de várias centenas de ampères, o que faz com que a temperatura se eleve até 2.000°C ou 3.000°C; a atomização da amostra ocorre em um período de uns poucos milissegundos até segundos. A absorção ou fluorescência das partículas atomizadas é medida então na região imediatamente acima da superfície aquecida.

Atomizadores Eletrotérmicos

A Figura 9-6a mostra um atomizador eletrotérmico comercial através de um corte transversal. Nesse dispositivo, a atomização ocorre em um tubo cilíndrico de grafite aberto nas duas extremidades, o qual possui um buraco central para a introdução de amostra por meio de uma micropipeta. O tubo tem aproximadamente 5 cm de comprimento e diâmetro interno um pouco menor que 1 cm. O tubo de grafite intercambiável se ajusta a um par de contatos elétricos cilíndricos de grafite localizados nas duas extremidades do tubo. Esses contatos são mantidos em um suporte metálico resfriado a água. São providenciados dois fluxos de gases inertes. O fluxo externo evita a entrada de ar externo e uma conseqüente incineração do tubo. O fluxo interno flui para as duas extremidades do tubo e para fora do suporte central da amostra. Esse fluxo não somente exclui o ar mas também serve para eliminar vapores gerados pela matriz da amostra durante os dois primeiros estágios de aquecimento.

A Figura 9-6b ilustra a chamada plataforma de L'vov, que freqüentemente é usada em fornos de grafite, tal como o que aparece na Figura 9-6a. Essa plataforma de grafite é posicionada na porta de acesso da amostra. A amostra sofre evaporação e incineração na forma usual. Entretanto, quando a temperatura do tubo aumenta rapidamente, a atomização demora pois a amostra não está mais diretamente sobre a parede do forno. Como conseqüência, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura não varia tão rapidamente. Por conseguinte, são obtidos picos mais reprodutíveis.

Foi determinado empiricamente que alguns dos efeitos da matriz da amostra e de reprodutibilidade pobre associados com atomização em fornos de grafite podem ser amenizados reduzindo-se a porosidade natural do tubo de grafite. Durante a atomização, parte do analito e da matriz aparentemente se difundem no tubo, o que diminui o processo de atomização, resultando em sinais menores do analito. Para superar esse efeito, a maioria das superfícies de grafite é recoberta com uma camada fina de carbono pirolítico, que serve para selar os poros do tubo de grafite. O grafite pirolítico é um tipo de grafite que foi depositado camada por camada em um ambiente altamente homogêneo. É obtido passando-se uma mistura de um gás inerte e um hidrocarboneto, tal como metano, através do tubo enquanto este é mantido em uma temperatura elevada.

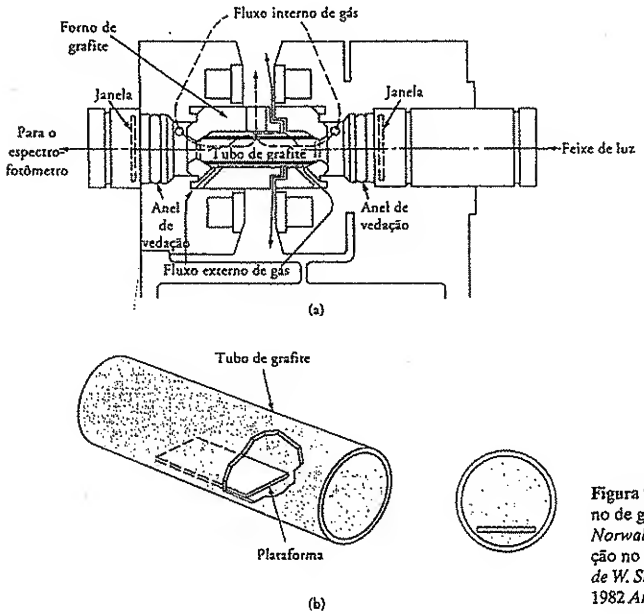


Figura 9-6 (a) Vista em corte transversal de um forno de grafite *(cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT)* (b) A plataforma de L'vov e sua posição no forno de grafite *(reproduzido com permissão de W. Slavin,* Anal. Chem., *1982, 54, 689A. Copyright* 1982 *American Chemical Society)*

Sinal de Saída

Em um comprimento de onda no qual ocorre absorbância ou fluorescência, a saída do transdutor atinge um máximo poucos segundos após a ignição, seguido por um decaimento rápido até zero, à medida que os produtos da atomização escapam para as vizinhanças. A variação é tão rápida (em geral <1 s) que é necessário um sistema de aquisição de dados de alta velocidade. As análises quantitativas estão geralmente baseadas na altura do pico, embora muitas vezes seja usada a área do pico.

A Figura 9-7 mostra sinais de saída típicos de um espectrofotômetro de absorção atômica equipado com um atomizador cilíndrico de carbono. A série de quatro picos à direita mostra a absorbância no comprimento de onda de um pico de chumbo como função do tempo quando uma amostra de 2 µL de suco de laranja enlatado foi atomizada. Durante os tempos de secagem e de incineração, foram produzidos três picos, provavelmente decorrentes dos produtos moleculares da evaporação e dos produtos particulados da ignição. Os três picos à esquerda são picos dos padrões de chumbo que foram empregados para a calibração. O pico da amostra mais à direita indica uma concentração de chumbo de cerca de 0,05 µg/mL de suco.

Características de Desempenho dos Atomizadores Eletrotérmicos

Os atomizadores eletrotérmicos oferecem a vantagem de uma alta sensibilidade, incomum para pequenos volumes de amostra. São usados, tipicamente, volumes de amostra entre 0,5 e 10 µL; sob estas circunstâncias, os limites de detecção absolutos estão no intervalo de 10^{-10} a 10^{-13} g do analito.[3]

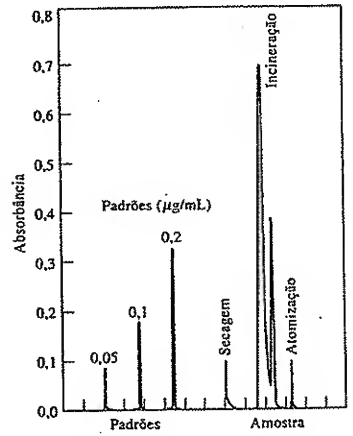


Figura 9-7 Resultado típico obtido de um espectrofotômetro equipado com um atomizador eletrotérmico. A amostra usada foi 2 µL de suco de laranja enlatado. Os tempos para secagem e incineração são 20 e 60 s, respectivamente *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

Para métodos que não os de chama, a precisão relativa geralmente está no intervalo de 5 a 10% comparado com o 1% ou melhor que pode ser esperado para atomização por chama ou plasma. Além do mais, os métodos que utilizam fornos são lentos – em geral, requerem vários minutos por elemento. Uma desvantagem final é que o intervalo analítico é pequeno, sendo muitas vezes menos de duas ordens de magnitude. Em conseqüência, a atomização eletrotérmica é normalmente aplicada quando a atomização por chama ou plasma fornecem limites de detecção inadequados.

Análise de Sólidos com Atomizadores Eletrotérmicos

Na maioria dos métodos baseados em atomizadores eletrotérmicos, as amostras são introduzidas como soluções. Entretanto, vários artigos têm descrito o uso desse tipo de atomizador para a análise direta de amostras sólidas. Um meio de realizar tais medidas é pesar a amostra moída finamente em uma barquinha de grafite e inseri-la manualmente no forno. Um segundo modo é preparar, por agitação ultra-sônica, uma pasta fluída da amostra pulverizada em meio aquoso. A pasta fluída é então pipetada para o forno para atomização.[4]

9A-3 Técnicas de Atomização Especializadas

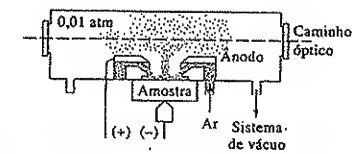
Seguramente, os vaporizadores de chamas e os eletrotérmicos são os métodos mais comuns de introdução e atomização da amostra em absorção atômica. Vários outros métodos de atomização, entretanto, encontram uso ocasional. Três desses métodos são descritos brevemente nesta seção.

Atomização por Descarga por Emissão

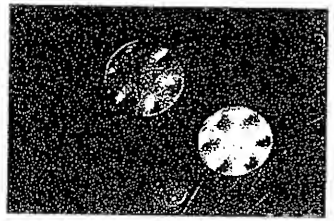
Como indicado na Seção 8C-2 (página 191), um dispositivo de descarga por emissão produz um vapor atomizado que pode ser varrido para uma célula para medidas de absorção. A Figura 9-8a mostra uma célula para descarga por emissão que tem sido comercializada desde 1987 e que pode ser usada como acessório na maioria dos espectrômetros de absorção por chama. Consiste de uma célula cilíndrica de 17 cm de comprimento com um buraco circular de cerca de 2 cm de diâmetro cortado próximo ao meio do cilindro. Um anel de vedação circunda o buraco. A amostra é pressionada contra esse buraco com um parafuso de torção de forma que sele o tubo. Seis correntes finas de argônio oriundas de orifícios pequeninos arranjados em um padrão circular acima da amostra incidem sobre a sua superfície em disposição hexagonal. O argônio é ionizado por uma corrente entre um ânodo que suporta os bocais e a amostra, que atua como um cátodo. Seis crateras se formam rapidamente sobre a superfície da amostra como mostrado na Figura 9-8b, como resultado da remoção de material. Os átomos removidos são pu-

[3] Para uma comparação das características de desempenho de oito fornos de espectrômetros modernos comerciais, veja *Anal. Chem.*, 1995, 67, 51A.

[4] Veja, por exemplo N. J. Miller-Ihli, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 964A.



(a)



(b)

Figura 9-8 (a) Corte transversal de uma célula de atomização por descarga por emissão de amostras sólidas. (b) Crateras formadas sobre a superfície da amostra por seis jatos de argônio ionizado *(cortesia de Leeman Labs, Inc., Bedford, MA)*

xados por meio de vácuo para o eixo da célula onde absorvem radiação da fonte do espectrômetro.[5]

Para que esta técnica seja aplicável, a amostra deve ser um condutor elétrico ou deve ser transformada em pastilha junto com um condutor pulverizado, como pó muito fino de cobre ou grafite. Amostras em solução também têm sido analisadas por deposição sobre um cátodo de grafite, alumínio ou cobre. Para amostras sólidas, relata-se limites de detecção com esse tipo de dispositivo como sendo de partes por milhão.

Atomização de Hidretos

Na Seção 8C-1 (página 190), foram abordados métodos para introdução de solução por geração de hidretos. A atomização de hidretos requer somente que estes sejam aquecidos em um tubo de quartzo, conforme está mostrado na Figura 9-9.

Atomização por Vapor Frio

A técnica de vapor frio é um método de vaporização aplicável somente para a determinação de mercúrio porque é o único elemento metálico que tem pressão de vapor apreciável em temperatura ambiente.[6] A determinação de mercúrio em vários tipos de amostras é de importância fundamental nos dias de hoje, pela toxicidade de vários compostos orgânicos de mercúrio e sua ampla distribuição pelo meio ambiente.[7] O método de escolha para essa análise é a vaporização fria seguida pela espectrofotometria de absorção atômica. Nesse tipo de análise, o mercúrio é convertido a Hg^{2+} por tratamento de amostras com uma mistura oxidante de ácidos nítrico e sulfúrico seguida pela redução do Hg^{2+} a metal com $SnCl_2$. O mercúrio elementar é então varrido em um longo tubo de absorção por borbulhamento com uma corrente de gás inerte através da mistura na qual o elemento foi formado. Completa-se a análise com a medida da absorbância em 253,7 nm. São obtidos limites de detecção em parte por bilhão. Vários fabricantes oferecem instrumentos automáticos para a realização desse tipo de análise em uma variedade de tipos de amostras (veja Seção 33B-4).

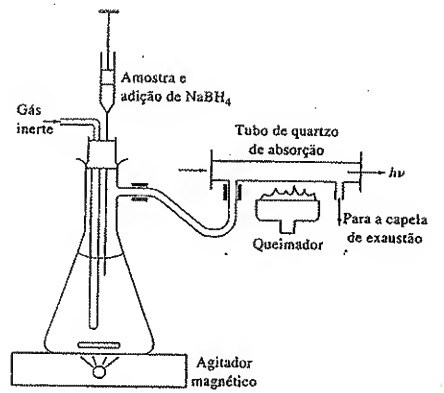


Figura 9-9 Um sistema para geração de hidretos e de atomização para espectrometria de absorção atômica.

9B INSTRUMENTAÇÃO PARA ABSORÇÃO ATÔMICA[8]

Os instrumentos para espectrometria de absorção atômica (AAS) são similares no seu projeto geral, conforme mostra a Figura 7-1a (página 140), e consistem de uma fonte de radiação, um suporte para amostra, um seletor de comprimento de onda, um detector e um processador de sinais e um dispositivo de saída. O suporte para amostra nos instrumentos de absorção atômica é a célula atomizadora que contém a amostra atomizada gasosa.

9B-1 Fontes de Radiação

Os métodos analíticos baseados em absorção atômica são altamente específicos pois as linhas de absorção atômica são muito estreitas (0,002 a 0,005 nm) e porque as energias de transição eletrônica são únicas para cada elemento. Por outro lado, as larguras de linha limitadas criam um problema que não é comum para a espectroscopia de absorção molecular. Na Seção 13B-2, veremos que para haver uma relação linear entre o sinal analítico (absorbância) e a concentração – isto é, para que a lei de Beer, dada pela Equação 6-34, seja obedecida – é necessário que a largura de banda da fonte seja estreita com relação à largura do pico de absorção. Entretanto, mesmo para monocromadores de boa qualidade, as larguras de banda efetivas são significativamente maiores que as larguras das linhas de absorção atômica. Conseqüentemente, curvas de calibração não-lineares são inevitáveis quando medidas de absorbância atômica são feitas com um espectrofotômetro comum equipado com uma fonte de radiação contínua. Além disso, as inclinações das curvas de calibração obtidas com tais equipamentos são pequenas pois somente uma pequena fração da radiação proveniente da fenda do monocromador é absorvida pela amostra; como conseqüência, consegue-se sensibilidade muito pobre.[9]

O problema criado pela largura limitada dos picos de absorção atômica tem sido resolvido pelo uso de fontes de linhas com larguras de banda muito mais estreitas que as dos picos de absorção. Por exemplo, se a absorbância do pico de sódio em 589,6 nm serve como base para a determinação daquele elemento, um pico de emissão do sódio neste mesmo comprimento de onda é isolado e usado. Neste exemplo, a linha é produzida por meio de uma lâmpada de vapor de sódio na qual os átomos de sódio são excitados por meio de descarga elétrica. As outras linhas do sódio emitidas pela fonte são então removidas com filtros ou com um monocromador relativamente barato. São escolhidas condições de operação para a fonte, tais que o alargamento Doppler das linhas emitidas seja menor que o alargamento do pico de absorção que ocorre no atomizador de chama ou outro. Isto é, a temperatura da fonte é mantida abaixo daquela do atomizador. A Figura 9-10 ilustra o princípio desse procedimento. A Figura 9-10a mostra o espectro de *emissão* de uma lâmpada-fonte atômica típica, que consiste de quatro linhas estreitas. Com um monocromador ou filtro adequado, todas as linhas são removidas, exceto uma. A Figura 9-10b mostra o espectro de absorção para o analito entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2. Note que a largura de banda é significativamente maior que a do pico de emissão. Como mostrado na Figura 9-10c, a passagem da linha da fonte através da chama reduz sua intensidade de P_0 a P; a absorbância é dada por $\log(P_0/P)$, e pode ser relacionada com a concentração do analito na amostra.

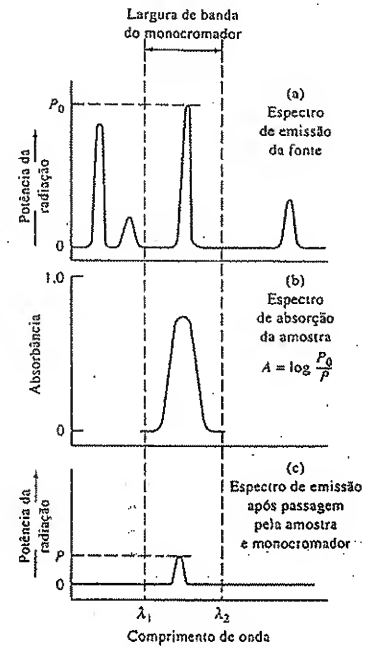


Figura 9-10 Absorção, por átomos, de uma linha de ressonância.

Uma desvantagem desse procedimento que acaba de ser descrito é a necessidade de uma lâmpada-fonte para cada elemento (ou às vezes grupo de elementos).

Lâmpadas de Cátodo Oco

A fonte mais comum para medidas de absorção atômica é a *lâmpada de cátodo oco*, tal como a mostrada na Figura 9-11.[10] Esse tipo de lâmpada consiste de um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio a uma pressão de 1 a 5 torr. O cátodo é construído com o metal cujo espectro é desejado ou serve para suportar uma camada desse metal.

A ionização do gás inerte ocorre quando é aplicado um potencial da ordem de 300 V através dos eletrodos, o que

[5] Veja E. H. Piepmeier em *Glow Discharge Spectroscopies*, pp. 69-71, R. K. Marcus, Ed. New York: Plenum Press, 1993.

[6] Veja H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, pp. 117-125. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992.

[7] Veja, por exemplo, D. A. Skoog, D. M. West e F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th. ed., pp. 624-631. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1996.

[8] Livros de referência sobre espectroscopia de absorção atômica incluem: W. Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*, 2nd. ed. New York: Interscience, 1978; B. Welz, *Atomic Absorption Spectroscopy*, 2a. ed. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry, 1992; *Atomic Absorption Spectrometry*, J. E. Cantle, Ed. New York: Elsevier, 1982. Para revisões mais breves que descrevem o presente e o futuro da espectroscopia atômica, veja W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 1033A; 1986, *58*, 589A; veja também L. de Galan, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 697A.

[9] Para um artigo que descreve o uso bem-sucedido de fontes contínuas em espectroscopia de absorção atômica, veja J. M. Harnly, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 933A.

[10] Veja S. Caroli, *Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy*. New York: Wiley, 1985.

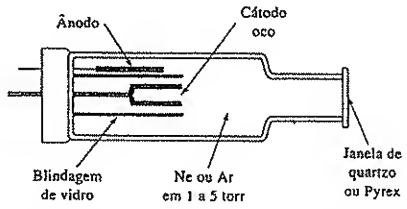


Figura 9-11 Esquema de corte transversal de uma lâmpada de cátodo oco.

gera uma corrente de cerca de 5 a 15 mA conforme íons e elétrons migram para os eletrodos. Se o potencial é suficientemente grande, os cátions gasosos adquirem energia cinética suficiente para expelir alguns dos átomos metálicos da superfície do cátodo e produzir uma nuvem atômica em um processo de remoção (*sputtering* em inglês). Uma porção dos átomos metálicos removidos estão em estado excitado e então emitem sua radiação característica quando retornam ao estado fundamental. Eventualmente, os átomos metálicos se difundem de volta à superfície do cátodo ou nas paredes do vidro do tubo e são redepositados.

A configuração cilíndrica do cátodo tende a concentrar a radiação em uma região limitada do tubo metálico; isto também aumenta a probabilidade que a redeposição ocorra no cátodo em vez das paredes do vidro.

A eficiência da lâmpada de cátodo oco depende de sua geometria e do potencial de operação. Potenciais altos, e então correntes altas, levam a intensidades maiores. Essa vantagem é inibida de alguma forma pelo aumento do alargamento Doppler das linhas de emissão da lâmpada. Além disso, as correntes maiores produzem um aumento no número de átomos não-excitados na nuvem. Os átomos não-excitados, por sua vez, são capazes de absorver radiação emitida pelos átomos excitados. Essa *auto-absorção* leva a intensidades mais baixas, particularmente no centro da banda de emissão.

Uma variedade de lâmpadas de cátodo oco estão disponíveis comercialmente. Os cátodos de algumas são constituídos de uma mistura de vários metais; tais lâmpadas permitem a determinação de mais de um elemento.

Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos

Lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL) são fontes úteis de espectros atômicos de linhas e fornecem intensidades radiantes normalmente uma ou duas ordens de magnitude maiores que as das lâmpadas de cátodo oco.[11] Uma lâmpada típica é construída usando um tubo de quartzo selado contendo uns poucos torr de um gás inerte, como o argônio, e uma pequena quantidade do metal (ou seu sal) cujo espectro é de interesse. A lâmpada não contém eletrodo mas é energizada por um campo intenso de radiofreqüência ou de microondas. A ionização do argônio ocorre, fornecendo íons que são acelerados por um componente do campo de alta freqüência até que ganhem energia suficiente para excitar os átomos do metal do qual se busca obter o espectro.

Lâmpadas de descarga sem eletrodos estão disponíveis comercialmente para 15 ou mais elementos. Seu desempenho não parece ser tão confiável como o da lâmpada de cátodo oco. A Figura 9-12 mostra o esquema de uma lâmpada de descarga sem eletrodos comercial, que é alimentada com uma fonte de radiofreqüência de 27 MHz.

Modulação da Fonte

Em um instrumento de absorção atômica típico, é necessário eliminar interferências causadas por emissão de radiação pela chama. Muito dessa radiação emitida é, obviamente, removida pelo monocromador. Apesar disso, a radiação emitida que corresponde ao comprimento de onda do ajuste do monocromador está inevitavelmente presente na chama devido à excitação e emissão pelos átomos do analito. Para eliminar os efeitos da emissão da chama, é necessário modular a saída da fonte, de forma que sua intensidade flutue a uma freqüência constante. O detector então recebe dois tipos de sinais, um alternado da fonte e um contínuo da chama. Esses sinais são convertidos em respostas elétricas dos tipos correspondentes. Um filtro passa-alta *RC* (Seção 2B-5) pode então ser empregado para remover o sinal cc não-modulado e passar o sinal ca para amplificação.

Uma maneira simples e satisfatória de modular a emissão da fonte é interpor um disco metálico circular ou um *chopper* no feixe entre a fonte e a chama. Quadrantes alternados desse disco são removidos para permitir a passagem da luz. A rotação do disco a uma velocidade constante conhecida fornece um feixe que é modulado à freqüência desejada. Como alternativa, a alimentação da fonte pode ser projetada para uma operação intermitente ou ca de forma que a fonte seja ligada e desligada a uma freqüência constante.

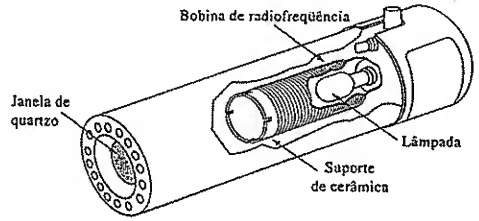


Figura 9-12 Esquema em corte de uma lâmpada de descarga sem eletrodos *(de W. B. Barnett, J. W. Vollmer e S. M. DeNuzzo,* At. Absorption Newsletter, *1976, 15, 33; com permissão)*

[11] Veja W. B. Barnett, J. W. Vollmer e S. M. DeNuzzo, *At. Absorption Newslett.*, 1976, *15*, 33.

9B-2 Espectrofotômetros

Instrumentos para trabalhos de absorção atômica são oferecidos por inúmeros fabricantes; tanto os de feixe simples como os de feixe duplo. Há uma grande variedade de sofisticação de equipamentos e conseqüentemente de custos (começando em poucos milhares de dólares).

Em geral, o instrumento deve ser capaz de fornecer uma largura de banda suficientemente estreita para isolar a linha escolhida para a medida de outras linhas que podem interferir ou diminuir a sensibilidade da análise. Um filtro de vidro é suficiente para alguns metais alcalinos, que tem somente umas poucas linhas de ressonância espaçadas na região visível. Estão disponíveis comercialmente instrumentos equipados com filtros de interferência facilmente intercambiáveis. Para cada elemento, é usado um filtro separado e uma fonte de luz. São obtidos resultados satisfatórios para análise de 22 metais. A maioria dos instrumentos incorpora monocromadores ultravioleta/visível de boa qualidade, muitos dos quais são capazes de atingir larguras de banda da ordem de 1 Å.

A maioria dos instrumentos de absorção atômica usa fotomultiplicadoras, as quais estão descritas na Seção 7E-2, como transdutores. Como apontado anteriormente, são necessários sistemas eletrônicos capazes de discriminar entre o sinal modulado da fonte e o sinal contínuo da chama. Grande parte dos instrumentos disponíveis comercialmente estão equipados com microcomputadores que são usados para controlar os parâmetros do instrumento e para adquirir e tratar os dados.

Instrumentos de Feixe Simples

Um instrumento de feixe simples típico, tal como o mostrado na Figura 9-13a, consiste de várias fontes de cátodo oco (apenas uma delas é mostrada), um *chopper* ou uma fonte de alimentação pulsada, um atomizador e um espectrofotômetro de rede simples com um transdutor fotomultiplicador. É usado como descrito na página 136. Assim, a corrente residual é anulada com um obturador na frente do transdutor. O ajuste de 100% de T é conseguido enquanto um branco é aspirado para a chama, ou sofre ignição em um atomizador sem chama. Finalmente, a transmitância é obtida com a amostra substituindo o branco.

Instrumentos de Feixe Duplo

A Figura 9-13b mostra um instrumento típico de feixe duplo temporal. O feixe da fonte de cátodo oco é dividido por um *chopper* espelhado, metade do qual passa através da chama e a outra metade por fora. Os dois feixes são então recombinados por um semi-espelho e passa por um monocromador de rede tipo Czerney-Turner; uma fotomultiplicadora serve como transdutor. A saída do último alimenta um amplifica-

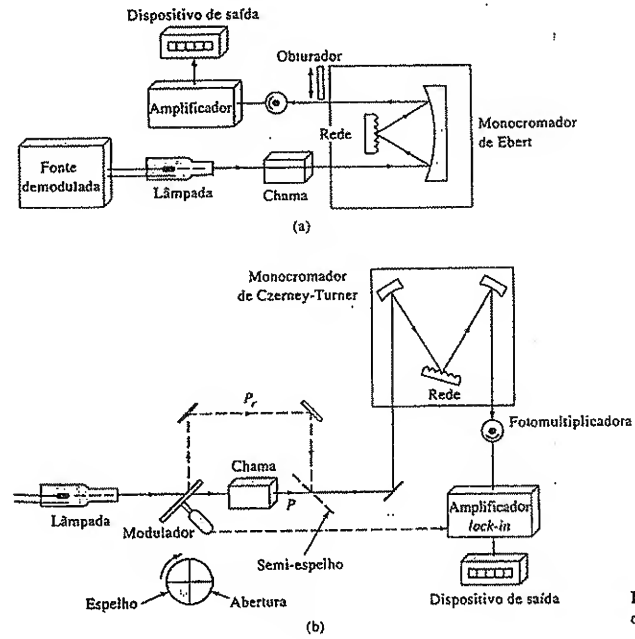


Figura 9-13 Esquemas de espectrofotômetros de chama típicos: (a) feixe simples e (b) feixe duplo.

dor *lock-in* que está sincronizado com o controlador do *chopper*. A razão entre a referência e o sinal da amostra é então amplificada e levada ao dispositivo de saída, que pode ser um medidor digital ou um registrador potenciométrico.

Deve ser observado que o feixe de referência nos instrumentos atômicos de feixe duplo não passam através da chama e então não corrigem a perda de potência radiante devido à absorção ou ao espalhamento da própria chama. Métodos de correção para essas perdas são discutidos na próxima seção.

9C INTERFERÊNCIAS NA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Interferências de dois tipos podem ser encontradas nos métodos de absorção atômica. As *interferências espectrais* se originam quando a absorção ou emissão de uma espécie interferente ou se superpõe ou fica muito próxima da absorção ou emissão do analito de forma que a resolução pelo monocromador se torna impossível. As *interferências químicas* resultam de vários processos químicos que ocorrem durante a atomização e que alteram as características de absorção do analito.

9C-1 Interferências Espectrais

Como as linhas emissão das fontes de cátodo oco são muito estreitas, a interferência devido à superposição das linhas é rara. Para que ocorra a separação entre as duas linhas deveria ser menor que 0,1 Å. Por exemplo, uma linha do vanádio em 3082,11 Å interfere em uma análise baseada na linha de absorção do alumínio em 3082,15 Å. A interferência é facilmente evitada, entretanto, empregando-se a linha de alumínio em 3092,7 Å.

Interferências espectrais também podem resultar da presença de produtos da combustão que exibem banda larga de absorção ou produtos particulados que espalham a radiação. Ambos diminuem a potência do feixe transmitido e levam a erros analíticos. Se a fonte desses produtos é somente a mistura de combustível e oxidante, as correções são facilmente obtidas, fazendo-se medidas de absorbância enquanto um branco é aspirado na chama. Observe que essa correção deve ser empregada tanto com um instrumento de feixe duplo como de feixe simples porque o feixe de referência do primeiro não passa através da chama (veja Figura 9-13b).

Um problema mais complexo é encontrado quando a fonte de absorção ou espalhamento se origina na matriz da amostra. Neste caso, a potência P do feixe transmitido é reduzida pelos componentes da matriz, mas a potência do feixe incidente P_r não é; resulta então um erro positivo na absorbância e também na concentração. Um exemplo de interferência potencial da matriz devido à absorção ocorre na determinação de bário em misturas alcalino-terrosas. Como mostrado pela linhas tracejadas na Figura 8-8, o comprimento de onda da linha de bário usada para a análise de absorção atômica aparece no centro de uma larga banda de absorção do CaOH; é óbvio que pode ser esperada a interferência do cálcio em uma análise de bário. Nesta situação particular, o efeito é facilmente eliminado substituindo-se ar por óxido nitroso como oxidante, o que resulta em uma temperatura mais alta que decompõe o CaOH e elimina a banda de absorção.

A interferência espectral devido ao espalhamento pelos produtos da atomização é encontrado mais freqüentemente quando são aspiradas, na chama, soluções concentradas que contêm elementos, tais como Ti, Zr e W, os quais formam óxidos refratários. Partículas de óxidos metálicos com diâmetros maiores que o comprimento de onda da luz parecem formar-se e produzem espalhamento do feixe incidente.

Interferências devido ao espalhamento também podem ser um problema se a amostra contém espécies orgânicas ou quando são empregados solventes orgânicos para dissolver a amostra. Nesse caso, a combustão incompleta da matriz orgânica deixa partículas carbonáceas que são capazes de espalhar a luz.

Felizmente, com a atomização de chama, as interferências espectrais por produtos da matriz não são muito encontradas e normalmente podem ser evitadas por variações nos parâmetros analíticos, tais como temperatura e razão combustível-oxidante. Alternativamente, se a fonte de interferência for conhecida, um excesso de substância interferente pode ser adicionada tanto aos padrões como à amostra. Desde que o excesso adicionado à amostra-padrão seja grande com relação à concentração à matriz da amostra, a contribuição da matriz da amostra se tornará insignificante. A substância adicionada é às vezes chamada de *tampão de radiação*.

No passado, o problema de interferência da matriz era muito grave no caso da atomização eletrotérmica. Desenvolvimentos recentes para a tecnologia de plataformas, materiais de grafite novos de alta qualidade, instrumentação fotométrica mais rápida e correções de fundo baseadas no efeito Zeeman conseguiram reduzir esse tipo de interferência ao nível encontrado com chamas.[12] Vários métodos que têm sido desenvolvidos para a correção de interferências espectrais provocadas pelos produtos da matriz são discutidos nas duas referências da nota de rodapé 13.

O Método de Correção de Duas Linhas

O procedimento para a correção de duas linhas emprega uma linha da fonte como referência. Essa linha deve estar tão próxima quanto possível da linha do analito mas *não deve ser absorvida por ele*. Se são encontradas essas condições, assume-se que qualquer diminuição na potência da linha de referência em relação àquela observada durante a calibração será proveniente da absorção ou do espalhamento pelos produtos da matriz da amostra. Essa diminuição na potência é então usada para corrigir a absorbância da linha do analito.

A linha de referência pode ser de uma impureza na lâmpada de cátodo, uma linha de neônio ou argônio contida na lâmpada, ou uma linha de emissão não-ressonante do elemento que está sendo determinado. Infelizmente, uma linha de referência adequada nem sempre está disponível.

O Método de Correção de Fonte Contínua

A Figura 9-14 ilustra um segundo método para correções de fundo que é muito usado. Nessa técnica, uma lâmpada de deutério fornece uma fonte de radiação contínua através da região ultravioleta. A configuração do modulador é tal que a radiação contínua da fonte e da lâmpada de cátodo oco passam alternadamente pelo tudo de grafite do atomizador. A absorbância da radiação de deutério é então subtraída daquela do feixe do analito. A largura da fenda é mantida suficientemente larga de forma que a fração da fonte contínua que é absorvida pelo átomos da amostra seja desprezível. Assim, a atenuação da potência da radiação contínua durante a passagem da amostra atomizada reflete somente a absorção de banda larga ou espalhamento pelos componentes de matriz da amostra. Desta forma, consegue-se então a correção do efeito de fundo.

Infelizmente, embora a maioria dos fabricantes de instrumentos ofereçam sistemas de correção de fundo, o desempenho desses dispositivos, em geral, está longe do ideal, o que leva a uma correção para menos em alguns casos e a uma correção para mais em outros. Uma das fontes de erros é a degradação inevitável da relação sinal-ruído que acompanha a adição da lâmpada e do modulador. Outra é que meios gasosos quentes são usualmente não-homogêneos tanto em composição química como em distribuição de material particulado; então, se as duas lâmpadas não estiverem perfeitamente alinhadas, resultará em uma correção errônea que resultará em erro positivo ou negativo. Finalmente, a saída radiante da lâmpada de deutério na região visível é baixa o suficiente para impedir o uso desse procedimento de correção para comprimentos de onda maiores que 350 nm.

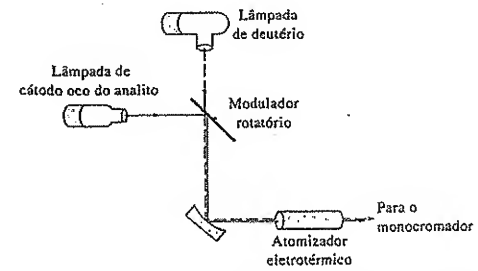


Figura 9-14 Esquema do sistema de correção de fundo de fonte contínua. Observe que, se as duas lâmpadas forem pulsadas alternadamente, o modulador pode ser dispensado.

Correção de Fundo Baseada no Efeito Zeeman[14]

Quando um vapor atômico é submetido a um campo magnético forte (≈10 kG) ocorre um desdobramento dos níveis de energia eletrônico dos átomos o que leva à formação de várias linhas de absorção para cada transição eletrônica. Essas linhas são separadas umas das outras por cerca de 0,01 nm, com a soma das absorbâncias das linhas sendo exatamente igual àquela da linha original que havia sido formada. Esse fenômeno, chamado de *efeito Zeeman*, é geral para todos os espectros atômicos. Vários padrões de desdobramento surgem, dependendo do tipo de transição eletrônica que está envolvido no processo de absorção. O padrão de desdobramento mais simples, que é observado com transições tipo singleto (página 184), leva a uma linha central ou p e duas linhas satélites s igualmente espaçadas. A linha central, que aparece no comprimento de onda original, tem uma absorbância que é duas vezes a de cada linha s. Para transições mais complexas, ocorrem desdobramentos adicionais das linha s e p.

A aplicação do efeito Zeeman a instrumentos de absorção atômica baseia-se na diferença de resposta aos dois tipos de picos de absorção à radiação polarizada. O pico p absorve somente a radiação que é plano-polarizada na direção paralela àquela do campo magnético externo; os picos s, por sua vez, absorvem radiação perpendicularmente polarizada ao campo.

A Figura 9-15 mostra detalhes do instrumento de absorção atômica eletrotérmico, que utiliza o efeito Zeeman para correção de fundo. A radiação não-polarizada sai de uma fonte comum de cátodo oco A e passa através de um polarizador rotatório B, que separa o feixe em dois componentes, o plano e o perpendicularmente polarizado em C. Esses feixes passam pelo forno de grafite tipo tubo, similar ao mostrado na Figura 9-6a. Um ímã permanente de 11 kG circunda o forno e desdobra os níveis de energia produzindo os três picos de absorção mostrados em D. Observe que o pico central absorve somente aquela radiação que é plano-polarizada com o campo. Durante essa parte do ciclo, ocorre a absorção da radiação pelo analito se a fonte de radiação for plano-polarizada. Na outra metade do ciclo, a absorção pelo analito não pode ocorrer. A absorção por bandas moleculares largas e o espalhamento pelos produtos da matriz ocorrem durante ambos os meio-ciclos, o que leva ao padrão de absorbância cíclico mostrado em F. O sistema de aquisição de dados é programado para subtrair a absorbância obtida durante o meio-ciclo perpendicular daquela do meio-ciclo paralelo, dando então um valor corrigido pelo fundo.

[12] Veja W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 590A.

[13] Para uma abordagem crítica sobre os vários métodos de correção de fundo, veja A. T. Zander, *Amer. Lab.*, 1976, (11), 11; J. J. Sotera and H. L. Kahn, *Amer. Lab.*, 1982, (11), 100.

[14] Para uma discussão detalhada sobre a aplicação do efeito Zeeman à absorção atômica, veja S. D. Brown, *Anal. Chem.*, 1977, *49* (14), 1269A; F. J. Fernandez, S. A. Myers and W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 741.

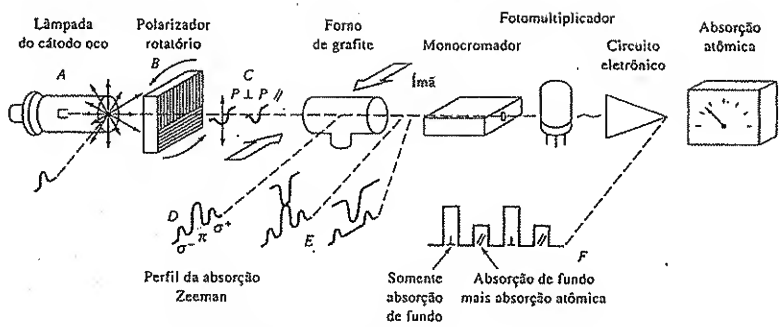


Figura 9-15 Esquema de um instrumento de absorção atômica eletrotérmica que corrige fundo baseada no efeito Zeeman *(cortesia de Hitachi Scientific Instruments, Mountain View, CA)*

Foi projetado um segundo tipo de instrumento que utiliza o efeito Zeeman no qual o ímã circunda a fonte de cátodo oco. Aqui, é o espectro de *emissão* da fonte que é desdobrado e não o espectro de absorção da amostra. Essa configuração para o instrumento fornece uma correção análoga. No momento, a maioria dos instrumentos são do tipo ilustrado na Figura 9-15.

Os instrumentos que utilizam efeito Zeeman fornecem uma correção de fundo mais exata que os métodos descritos anteriormente. Esses instrumentos são particularmente úteis para atomizadores eletrotérmicos e permitem a determinação direta de elementos em amostras, como urina e sangue. A decomposição do material orgânico nessas amostras leva a grandes correções de fundo (fundo com $A \geq 1$) e portanto são suscetíveis a um erro significativo.

Correção de Fundo Baseada em Fonte de Auto-Reversão

Está sendo comercializado um meio que é muito simples para a correção de fundo e parece oferecer a maior parte das vantagens dos instrumentos que utilizam o efeito Zeeman.[15] Esse método, que algumas vezes é chamado de *método de correção de fundo de Smith-Hieftje,* está baseado no comportamento de auto-reversão ou auto-absorção da radiação emitida pelas lâmpadas de cátodo oco quando são operadas com correntes altas. Como mencionado anteriormente, correntes altas produzem grandes concentrações de átomos não-excitados, que são capazes de absorver a radiação produzida pelas espécies excitadas. Um efeito adicional das correntes altas é o alargamento significativo da banda de emissão das espécies excitadas. O efeito resultante é o de produzir uma banda que tem um mínimo em seu centro, o que corresponde exatamente ao comprimento de onda do pico de absorção (veja Figura 9-16).

Para obter as absorbâncias corrigidas, a lâmpada é programada para operar alternadamente em correntes altas e baixas. A absorbância total é obtida durante a operação de corrente baixa e a absorbância devido ao fundo é obtida pelas medidas durante a segunda parte do ciclo, quando a radiação no pico de absorção está em um mínimo. O sistema de aquisição de dados subtrai então a absorbância de fundo da total para resultar em um valor corrigido. A volta da fonte à sua saída de baixa corrente ocorre em milissegundos quando a corrente é reduzida. O ciclo de medidas pode ser repetido várias vezes para fornecer relações sinal-ruído satisfatórias. O equipamento para esse tipo de correção está disponível comercialmente.

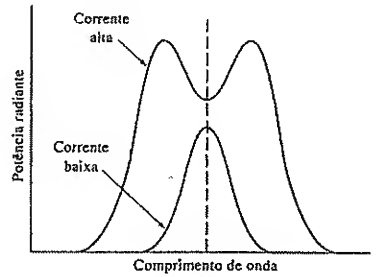


Figura 9-16 Perfis de linhas de emissão para uma lâmpada de cátodo oco operando com correntes alta e baixa.

[15] Veja S. B. Smith Jr. e G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, 1983, *37*, 419; *Science*, 1983, *220*, 183.

9C-2 Interferências Químicas

As interferência químicas são mais comuns que as espectrais. Seus efeitos podem ser minimizados por uma escolha adequada das condições de operação.

Evidências tanto experimentais como teóricas sugerem que muitos dos processos que ocorrem na parte externa da chama estão aproximadamente em equilíbrio. Como conseqüência, torna-se possível olhar para os gases em queima como um meio solvente ao qual os cálculos termodinâmicos podem ser aplicados. Os equilíbrios de maior interesse incluem a formação de compostos de baixa volatilidade e as reações de dissociação e de ionização.

Formação de Compostos de Baixa Volatilidade

Talvez o tipo de interferência mais comum seja a de ânions que formam compostos de baixa volatilidade com o analito e então reduzem a velocidade na qual o analito é atomizado. Os resultados são sistematicamente menores que os esperados. Um exemplo é a diminuição na absorbância de cálcio que é observada com aumento de concentrações de sulfato ou fosfato. Por exemplo, em uma concentração de cálcio fixa, a absorbância decai quase que linearmente com o aumento das concentrações de sulfato ou fosfato até que a razão ânion-cálcio seja de cerca de 0,5; a absorbância se nivela em cerca de 30 a 50% do seu valor original e torna-se independente da concentração do ânion.

Exemplos de interferência de cátions também têm sido identificados. Assim, sabe-se que a determinação de magnésio na presença de alumínio provoca resultados menores que os esperados, aparentemente como resultado da formação de um composto alumínio/magnésio estável a altas temperaturas (talvez um óxido).

Interferências devido à formação de espécies de baixa volatilidade podem, em geral, ser eliminadas ou minimizadas pelo uso de temperaturas mais altas. Como alternativa podem ser empregados *agentes de liberação*, que são cátions que reagem preferencialmente com o interferente e previnem sua interação com o analito. Por exemplo, a adição de um excesso de íon estrôncio ou lantânio minimiza a interferência do fosfato na determinação de cálcio. As mesmas duas espécies também têm sido empregadas como agentes de liberação para a determinação de magnésio em presença de alumínio. Nos dois exemplos, o estrôncio ou o lantânio substitui o analito no composto formado com as espécies interferentes.

Agentes de proteção previnem a interferência pela formação de espécies estáveis, mas voláteis, com o analito. Três reagentes comuns para esse propósito são EDTA, 8-hidroxi-quinolina e APDC, que é um sal de amônio de ácido 1-pirrolidinecarboditióico. A presença de EDTA elimina a interferência devido ao alumínio, ao silício, ao fosfato e ao sulfato na determinação de cálcio. Similarmente, a 8-hidroxiquinolina provoca a supressão da interferência do alumínio na determinação de cálcio e magnésio.

Equilíbrio de Dissociação

No calor do ambiente gasoso de uma chama ou forno, numerosas reações de dissociação e de associação levam à conversão dos constituintes metálicos ao estado elementar. Parece provável que ao menos alguma dessas reações seja reversível e possa ser tratada pelas leis da termodinâmica. Assim, seria possível formular o equilíbrio como

$$MO \rightleftharpoons M + O$$
$$M(OH)_2 \rightleftharpoons M + 2OH$$

onde M é o átomo do analito.

Na prática, não se sabe muito sobre a natureza das reações químicas em uma chama para permitir um tratamento quantitativo como ocorre com soluções aquosas. Em vez disso, deve-se confiar nas observações empíricas.

As reações de dissociação que envolvem óxidos e hidróxidos metálicos desempenham um papel importante na determinação da natureza dos espectros de emissão ou absorção para um elemento. Por exemplo, os óxidos alcalino-terrosos são relativamente estáveis, com energias de dissociação de mais de 5 eV. As bandas moleculares que têm origem na presença de óxidos ou hidróxidos metálicos na chama constituem uma característica proeminente de seus espectros (veja Figura 8-8). Exceto em temperaturas muito altas, essas bandas são mais intensas que as linhas para átomos ou íons. Em contraste, os óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos são dissociados muito mais facilmente de modo que as intensidades das linhas para estes elementos são altas, mesmo em temperaturas relativamente baixas.

Parece provável que o equilíbrio de dissociação que envolve ânions, outros que não o oxigênio, possa também ter influência sobre a emissão e absorção da chama. Por exemplo, a intensidade da linha para o sódio diminui muito na presença de HCl. Uma explicação possível é o efeito de ação das massas no equilíbrio

$$NaCl \rightleftharpoons Na + Cl$$

Os átomos de cloro formados pela adição de HCl diminuem a concentração de sódio atômico e, portanto, causam uma diminuição na intensidade da linha.

Outro exemplo desse tipo de interferência envolve o aumento da absorção pelo vanádio quando alumínio ou titânio estão presentes. A interferência é muito mais pronunciada em chamas ricas em combustível que nas pobres. Esses efeitos são facilmente explicados se assumimos que esses três metais interagem com espécies tais como O e OH, que estão sempre presentes nas chamas. Se as espécies com oxigênio são dadas pela fórmula geral Ox, uma série de reações de equilíbrio pode ser postulada. Assim,

$$VOx \rightleftharpoons V + Ox$$
$$AlOx \rightleftharpoons Al + Ox$$
$$TiOx \rightleftharpoons Ti + Ox$$

Nas misturas ricas em combustível, a concentração de Ox é suficientemente pequena de forma que sua concentração diminui significativamente quando alumínio ou titânio es-

tão presentes na amostra. Esse decréscimo provoca o deslocamento do primeiro equilíbrio para a direita com o qual se associa um aumento na concentração do metal, bem como na absorbância. Em misturas pobres em combustível, por outro lado, a concentração de Ox é aparentemente alta com relação à concentração total dos átomos metálicos. Então, a adição de alumínio ou titânio dificilmente modifica a concentração de Ox. Portanto, a posição do primeiro equilíbrio não é perturbada de modo significativo.

Equilíbrio de Ionização

A ionização de átomos e moléculas é pequena em misturas de combustão que envolvem ar como agente oxidante e, geralmente, pode ser desprezada. Entretanto, em temperaturas mais altas das chamas, nas quais o oxigênio ou o óxido nitroso atuam como oxidantes, a ionização torna-se importante e existe uma concentração significativa de elétrons livres como conseqüência do equilíbrio

$$M \rightleftharpoons M^+ + e^- \qquad (9\text{-}1)$$

onde M representa um átomo ou molécula neutra e M^+ é seu íon. Centraremos nossa atenção no equilíbrio em que M é um átomo metálico.

A constante de equilíbrio K para essa reação toma a forma

$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} \qquad (9\text{-}2)$$

Se não há outra fonte de elétrons presente na chama, essa equação pode ser escrita como

$$K = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right)p$$

onde α é a fração de M que é ionizada e p é a pressão parcial do metal no solvente gasoso antes da ionização.

A Tabela 9-2 mostra a fração ionizada para vários metais comuns calculada sob condições que se aproximam daquelas usadas na espectroscopia de emissão em chamas. As temperaturas correspondem aproximadamente às condições que existem nas chamas ar/acetileno e oxigênio/acetileno, respectivamente.

É importante perceber que o tratamento do processo de ionização como um equilíbrio – com elétrons livres como um dos produtos – implica imediatamente que o grau de ionização de um metal será fortemente influenciado pela presença de outros metais ionizáveis na chama. Assim, se o meio contém não somente espécies M, mas também espécies B, e se B ioniza de acordo com a equação

$$B \rightleftharpoons B^+ + e^-$$

então o grau de ionização de M diminuirá pelo efeito de ação das massas gerados pelos elétrons formados a partir de B. A determinação do grau de ionização sob essas condições requer um cálculo que envolve a constante de dissociação para B e a expressão de balanço de massas

$$[e^-] = [B^+] + [M^+]$$

A presença de equilíbrios átomo/íon nas chamas apresenta um número de conseqüências importantes na espectroscopia de chama. Por exemplo, a intensidade das linhas de emissão ou absorção atômica para os metais alcalinos, particularmente, potássio, rubídio e césio, é afetada pela temperatura em um modo complexo. O aumento da temperatura provoca um aumento na população de átomos excitados, de acordo com a relação de Boltzmann (Equação 8-1). Contrabalançando esse efeito, entretanto, ocorre a diminuição na concentração de átomos como resultado da ionização. Então, em alguns casos, uma diminuição da emissão ou da absorção pode ser observada em chamas mais quentes. É por essa razão que temperaturas de excitação mais baixas são usualmente especificadas para a análise de metais alcalinos.

TABELA 9-2 Grau de Ionização de Metais nas Temperaturas de Chama*

Elemento	Potencial de Ionização, eV	Fração Ionizada na Pressão e Temperatura Indicadas $p = 10^{-4}$ atm		$p = 10^{-6}$ atm	
		2.000 K	3.500 K	2.000 K	3.500 K
Cs	3,893	0,01	0,86	0,11	>0,99
Rb	4,176	0,004	0,74	0,04	>0,99
K	4,339	0,003	0,66	0,03	0,99
Na	5,138	0,0003	0,26	0,003	0,90
Li	5,390	0,0001	0,18	0,001	0,82
Ba	5,210	0,0006	0,41	0,006	0,95
Sr	5,692	0,0001	0,21	0,001	0,87
Ca	6,111	3×10^{-5}	0,11	0,0003	0,67
Mg	7,644	4×10^{-7}	0,01	4×10^{-6}	0,09

*Dados extraídos de B. L. Vallee e R. E. Thiers, em *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 6, p. 3500. New York: Interscience, 1965. Reproduzido com permissão de John Wiley & Sons, Inc.

Biblioteca Central/UEPB

Os efeitos dos deslocamentos dos equilíbrios de ionização podem normalmente ser eliminados pela adição de um *supressor de ionização*, que fornece uma concentração relativamente alta de elétrons para a chama, resultando na supressão da ionização do analito. O efeito de um supressor é demonstrado pelas curvas de calibração para o estrôncio na Figura 9-17. Observe o aumento acentuado na inclinação dessas curvas conforme a ionização do estrôncio é reprimida pelo aumento da concentração de íons potássio e elétrons. Observe também o aumento na sensibilidade que resulta do uso do óxido nitroso em vez de ar como agente oxidante; quanto mais altas as temperaturas atingidas com óxido nitroso, mais rápidas a decomposição e a volatilização dos compostos de estrôncio no plasma.

9D TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta seção trata de alguns dos detalhes práticos que devem ser considerados no decorrer de uma análise baseada em absorção atômica de chama ou eletrotérmica.

9D-1 Preparação da Amostra

Uma desvantagem dos métodos espectroscópicos de chamas é a necessidade de que a amostra seja introduzida na fonte de excitação em forma de uma solução, e mais comumente, em solução aquosa. Infelizmente, muitos materiais de interesse, como solos, tecidos animais, plantas, produtos derivados de petróleo e minerais, não são diretamente solúveis em solventes comuns, e é necessário um tratamento preliminar para obter uma solução do analito na forma pronta para a atomização. De fato, as etapas de decomposição e preparo da solução consomem tempo e introduzem mais erros que aqueles próprios da medida espectroscópica

A decomposição de materiais como os que acabamos de citar requer tratamento rigoroso da amostra a altas temperaturas com uma concomitante perda potencial do analito pela volatilização ou no material particulado como fumaça. Além disso, os reagentes usados na decomposição de uma amostra freqüentemente introduzem as interferências químicas e espectrais discutidas anteriormente. Adicionalmente, o analito pode estar presente nesses reagentes como uma impureza. De fato, a menos que seja tomado um cuidado considerável, não é incomum em análises de traços encontrar reagentes que são uma fonte maior de analito que as amostras – uma situação que pode levar a erros graves mesmo com as correções feitas com o branco.

Alguns dos métodos mais comuns para a decomposição e dissolução das amostras nos métodos de absorção atômica incluem o tratamento com ácidos minerais quentes; oxidação com reagentes líquidos, tais como ácidos sulfúrico, nítrico ou perclórico (*carbonização úmida*); combustão em uma bomba de oxigênio ou outro recipiente fechado para evitar a perda do analito; incineração em altas temperaturas e fusão em altas temperaturas com reagentes, como óxido bórico, carbonato de sódio, peróxido de sódio ou pirossulfato de potássio.[16]

Uma das vantagens da atomização eletrotérmica é que alguns materiais podem ser atomizados diretamente evitando assim a etapa de dissolução. Por exemplo, amostras líquidas, como sangue, derivados de petróleo e solventes orgânicos, podem ser pipetadas diretamente para o forno para incineração e atomização. Amostras sólidas, como folhas de plantas, tecidos animais ou algumas substâncias inorgânicas, podem ser pesadas diretamente em atomizadores tipo copo ou em barquinhas de tântalo para introdução em fornos tipo tubo. A calibração é, entretanto, usualmente difícil e requer que os padrões se aproximem, em composição, da amostra.

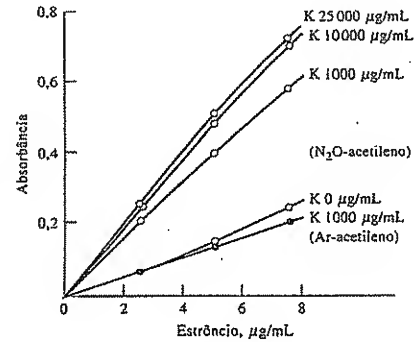


Figura 9-17 Efeito da concentração do potássio na curva de calibração para o estrôncio *(reproduzido com permissão de J. A. Bowman e J. B. Willis,* Anal. Chem., 1967, 39, *1220. Copyright 1967 American Chemical Society)*

9D-2 Solventes Orgânicos

No início do desenvolvimento da espectroscopia de absorção atômica, foi reconhecido que poderia ser obtida uma melhora nos picos de absorção se fossem usadas soluções que contivessem alcoóis de baixo peso molecular, ésteres ou cetonas. O efeito dos solventes orgânicos é atribuído, em grande parte, a um aumento na eficiência do nebulizador; a diminuição da tensão superficial de tais soluções resulta em tamanhos de gotas menores e um conseqüente aumento na quantidade de amostra que atinge a chama. Além disso, a evaporação mais rápida do solvente pode contribuir para o efeito. Com solventes orgânicos, devem ser empregadas razões pobres combustível/oxidante, de forma a compensar a presença do material orgânico agregado. Infelizmente, entretanto, a mistura pobre resulta em temperaturas de chama

[16] R. Bock, *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1979.

mais baixas e um aumento na possibilidade de interferências químicas.

Uma das mais importantes aplicações analíticas de solventes orgânicos em espectroscopia de chama é o uso de solventes imiscíveis, tais como metil-isobutil-cetona, para extrair quelatos de íons metálicos. O extrato resultante é então nebulizado diretamente na chama. Aqui, a sensibilidade aumenta não somente pelo aumento dos picos de absorção devido ao solvente, mas também pelo fato de que para muitos sistemas, somente volumes pequenos de líquidos orgânicos são requeridos para remover íons metálicos quantitativamente de volumes relativamente grandes de soluções aquosas. Esse procedimento tem a vantagem adicional que parte dos componentes da matriz permanecem igualmente no solvente aquoso; resulta então uma redução da interferência. Agentes quelantes comuns incluem pirrolidinaditiocarbamato de amônio, difeniltiocarbazona (ditizona), 8-hidroxiquinolina e acetilacetona.

9D-3 Curvas de Calibração

Teoricamente, a absorção atômica deveria seguir a lei de Beer (Equação 6-34) com a absorbância sendo diretamente proporcional à concentração. Entretanto, na realidade, desvios da linearidade são encontrados freqüentemente, e seria temerário realizar uma análise de absorção atômica sem que tenha sido determinado experimentalmente se esta relação linear existe ou não. Então, periodicamente, uma curva de calibração que cubra o intervalo das concentrações encontradas nas amostras deve ser preparada. Além disso, o número de variáveis não-controladas na atomização e nas medidas de absorbância é suficientemente grande para justificar a medida de uma solução-padrão cada vez que uma análise é realizada (melhor mesmo é o uso de dois padrões que abarquem a concentração do analito). Qualquer desvio do padrão em relação à curva de calibração original pode ser usado para corrigir o resultado analítico.

9D-4 Método das Adições de Padrão

O método das adições de padrão, que foi descrito na Seção 1E-2, é amplamente usado em espectroscopia de absorção atômica para neutralizar total ou parcialmente as interferências químicas e espectrais introduzidas pela matriz da amostra.

9D-5 Aplicações da Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica é uma forma sensível para a determinação quantitativa de mais de 60 metais ou metalóides. As linhas de ressonância para elementos não-metálicos estão geralmente localizadas abaixo de 200 nm, impedindo dessa forma sua determinação por espectrofotômetros que não operam a vácuo.

Limites de Detecção

As colunas dois e três da Tabela 9-3 fornecem informação sobre os limites de detecção por absorção atômica por chama e eletrotérmica para vários elementos comuns. Para propósitos de comparação, os limites de detecção para alguns outros procedimentos atômicos também foram incluídos. Pequenas diferenças entre os valores citados não são significantes. Desta forma, uma ordem de magnitude de diferença será significativa, porém um fator de 2 ou 3 certamente não.

Para muitos elementos, os limites de detecção para espectroscopia de absorção atômica com atomização de chama está na faixa de 1 a 20 ng/mL ou 0,001 a 0,020 ppm; para atomização eletrotérmica, os valores correspondentes são 0,002 a 0,01 ng/mL ou 2×10^{-6} a 1×10^{-5} ppm. Em poucos casos, são encontrados limites de detecção fora desses intervalos.

Exatidão

Sob condições usuais, os erros relativos associados à análise de absorção por chama é da ordem de 1 a 2%. Com precauções especiais, esses valores podem ser reduzidos a poucos décimos percentuais. Os erros encontrados com atomização eletrotérmica usualmente excedem os de atomização por chama por um fator de 5 a 10.

9E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA

Começando por volta de 1964, um esforço significativo tem sido feito para o desenvolvimento de métodos analíticos baseados em fluorescência atômica.[17] Este trabalho demonstrou claramente que essa técnica fornece um meio útil e conveniente para a determinação quantitativa de um número razoavelmente grande de elementos. No momento, entretanto, o procedimento ainda não encontrou grande aplicação por causa do esmagador sucesso dos métodos de emissão atômica e especialmente da absorção atômica, que antecederam a fluorescência atômica em mais de uma década. Como mencionado anteriormente, esse sucesso gerou a disponibilização de instrumentos de absorção e de emissão de inúmeros fabricantes. Atualmente, não há instrumentos de fluorescência atômica disponíveis comercialmente.

O uso limitado da fluorescência atômica não se deve a limitações inerentes do procedimento mas sim por não trazer vantagens distintas das que apresentam os métodos bem-estabelecidos de absorção e de emissão. Assim, enquanto os métodos de fluorescência, particularmente os baseados em atomização eletrotérmica, são um pouco mais sensíveis para talvez cerca de dez elementos, o procedimento é também menos sensível e parece apresentar uma faixa de concentração útil muito menor para vários outros. Além disso, os instrumentos de fluorescência dispersivos parecem ser mais complexos e potencialmente mais caros de comprar e de manter.[18]

[17] Para informações mais detalhadas sobre espectroscopia de fluorescência atômica, veja C. Veillon, in *Trace Analysis*, J. D. Winefordner, Ed., Chapter 6. New York: Wiley, 1976; N. Omenetto and J. D. Winefordner, *Prog. Anal. At. Spectroscop.*, 1979, 2, 1; J. C. Van Loon, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 332A; D. Butcher *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1988, *3*, 1059.

TABELA 9-3 Limites de Detecção (ng/mL)* para Alguns Elementos†

Elemento	AAS‡ Chama	AAS§ Eletrotérmica	AES‡ Chama	AES‡ ICP	AFS‡ Chama
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,02	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0,1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	–
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

*Nanograma/mililitro = 10^{-3} μg/mL = 10^{-3} ppm.
†AAS = espectroscopia de absorção atômica; AES = espectroscopia de emissão atômica; AFS = espectroscopia de fluorescência atômica; ICP = plasma indutivamente acoplado.
‡Reproduzido com permissão de V. A. Fassel e R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 1974, *46*, 1111A. Copyright 1974 American Chemical Society.
§Extraído de C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, pp. 65-83. London: The Chemical Society, 1977. Com permissão. The Royal Society of Chemistry, Burlington House: London.

9E-1 Instrumentação

Os componentes dos instrumentos para medidas de fluorescência atômica, em geral, apresentam um arranjo como o da Figura 7-1b (página 140). O recipiente mais comum da amostra é uma chama, mas pode ser também um forno eletrotérmico, um sistema de descarga por emissão ou um de plasma indutivamente acoplado, como descrito na Seção 10A-1.

Fontes

Seria desejável uma fonte contínua para as medidas de fluorescência atômica. Infelizmente, entretanto, a potência de saída da maioria das fontes contínuas em uma região tão estreita como uma linha de absorção atômica é tão baixa que reduz em demasia a sensibilidade do método.

Nos trabalhos iniciais sobre fluorescência atômica, lâmpadas de cátodo oco convencionais serviam como fontes de excitação. Para aumentar a intensidade de saída sem destruir a lâmpada, era necessário operar com pulsos curtos de corrente maiores do que os que a lâmpada poderia tolerar em uma operação contínua. O detector, naturalmente, ficava programado para observar o sinal de fluorescência apenas durante os pulsos.

Talvez as fontes mais amplamente usadas para fluorescência atômica tenham sido as lâmpadas de descarga sem eletrodos (Seção 9B-1), que usualmente produzem intensidades de radiação que excedem às das lâmpadas de cátodo oco por uma ou duas ordens de grandeza. As lâmpadas de descarga sem eletrodos têm sido operadas tanto no modo contínuo como no pulsado. Mas, esse tipo de lâmpada não está disponível para muitos elementos.

Lasers, com suas intensidades altas e larguras de banda estreitas, são obviamente a fonte ideal para medidas de fluorescência atômica. Porém, seu custo alto tem desencorajado sua ampla aplicação a métodos rotineiros de fluorescência atômica.

Instrumentos Dispersivos

Um sistema dispersivo para medidas de fluorescência atômica é constituído de uma fonte modulada, um atomizador

[18] Veja W. B. Barnett e H. L. Kahn, *Anal. Chem.*, 1972, *44*, 935.

(de chama ou não), um monocromador ou um sistema de filtros de interferência, um detector, um processador de sinais e um dispositivo de saída. Com exceção da fonte, a maioria dos componentes é similar aos discutidos anteriormente neste capítulo.

Instrumentos Não-Dispersivos

Na teoria, nem monocromador nem filtros deveriam ser necessários para medidas de fluorescência atômica se uma lâmpada de descarga sem eletrodos ou uma lâmpada de cátodo oco serve como fonte de excitação porque a radiação emitida é, em princípio, a do elemento único e então deveria excitar somente os átomos daquele elemento. Um sistema não-dispersivo poderia ser constituído de apenas uma fonte, um atomizador e um detector. As vantagens de tal sistema são várias: (1) simplicidade e instrumentação de baixo custo, (2) fácil adaptação à análise multielementar, (3) alto transporte de energia e, por conseguinte, alta sensibilidade e (4) coleta simultânea da energia de linhas múltiplas, aumentando a sensibilidade.

Para dispor dessas importantes vantagens, é necessário que a saída da fonte seja livre de linhas contaminantes de outros elementos; além disso, o atomizador não deve emitir uma radiação de fundo significativa. A última consideração poderia ser conseguida em alguns casos com atomizadores eletrotérmicos, mas certamente não com o uso de chamas. Para contornar esse último problema, filtros posicionados entre a fonte e o detector têm sido usados para remover a maior parte de fundo. Alternativamente, poderiam ser usados detectores tipo fotomultiplicadoras que respondem somente à radiação com comprimento de onda abaixo de 320 nm (*solar-blind*, em inglês). Neste caso, o analito deve emitir linhas com comprimentos de onda menores que 320 nm.

9E-2 Interferências

As interferências encontradas em espectroscopia de fluorescência atômica parecem ser do mesmo tipo e intensidade daquelas encontradas em espectroscopia de absorção atômica.[19]

9E-3 Aplicações

Os métodos de fluorescência atômica têm sido aplicados à análise de metais em materiais, tais como óleos lubrificantes, água do mar, substâncias biológicas, grafite e amostras agrícolas.[20] Os limites de detecção para os procedimentos de fluorescência atômica são encontrados na Tabela 9-3.

[19] Veja J. D. Winefordner e R. C. Elser, *Anal. Chem.*, 1971, *43* (4), 24A.

[20] Para um resumo de aplicações, veja J. D. Winefordner, *J. Chem. Educ.*, 1978, *55*, 72.

9F QUESTÕES E PROBLEMAS

9-1 Defina os seguintes termos: (a) agente de liberação, (b) agente de proteção, (c) supressor de ionização, (d) atomização, (e) alargamento por pressão, (f) lâmpada de cátodo oco, (g) remoção, (h) auto-absorção, (i) interferência espectral, (j) interferência química, (k) tampão de radiação, (l) alargamento Doppler.

9-2 Descreva os efeitos que são responsáveis pelos três diferentes perfis de absorbância na Figura 9-4 e selecione outros três elementos para os quais se espera perfis similares.

9-3 Por que um atomizador eletrotérmico é mais sensível que um atomizador de chama?

9-4 Descreva como uma lâmpada de deutério pode ser usada para corrigir o fundo para um espectro de absorção atômica.

9-5 Por que se usa modulação da fonte em espectroscopia de absorção atômica?

9-6 Para a mesma concentração de níquel, determinou-se a altura do pico de absorção em 352,4 nm a qual foi 30% maior para uma solução que continha 50% de etanol que para uma solução aquosa. Explique.

9-7 O espectro de emissão de uma lâmpada de cátodo oco para molibdênio apresentou um pico agudo em 313,3 nm para correntes menores que 50 mA. Porém, para correntes maiores, o pico apresentou uma depressão tipo taça em seu máximo. Explique.

9-8 Um químico quer determinar estrôncio com um instrumento de absorção atômica equipado com um queimador de óxido nitroso-acetileno, mas a sensibilidade associada à linha de ressonância de 460,7 nm não é satisfatória. Sugira ao menos três ações que poderiam ser tentadas para aumentar a sensibilidade.

9-9 Por que a emissão atômica é mais sensível à instabilidade da chama que a absorção atômica ou a fluorescência?

9-10 A Figura 9-1 resume muitos dos processos que ocorrem em um queimador de fluxo laminar. Com relação específica à análise de uma solução aquosa de $MgCl_2$, descreva os processos que seriam possíveis de ocorrer.

9-11 Use a Equação 7-13 para o poder de resolução de um monocromador de rede para estimar o tamanho mínimo teórico de uma rede de difração que poderia gerar um perfil de uma linha de absorção atômica em 500 nm com uma largura de linha de 0,002 nm. Assuma que a rede é usada na primeira ordem e que possui 2.400 linhas/mm.

9-12 Para a chama mostrada na Figura 9-3, calcule a intensidade relativa da linha de emissão para o potássio em 766,5 nm nas seguintes alturas acima da chama (assuma que não há ionização):

(a) 2,0 cm (b) 3,0 cm (c) 4,0 cm (d) 5,0 cm

9-13 Em uma chama de hidrogênio/oxigênio, o pico de absorção atômica para o ferro diminuiu na presença de concentrações do íon sulfato.

(a) Sugira uma explicação para essa observação.

(b) Sugira três métodos possíveis para superar essa possível interferência do sulfato em uma determinação quantitativa do ferro.

9-14 Para átomos Na e Mg^+, compare as razões entre o número de partículas no estado excitado $3p$ e o número de partículas no estado fundamental em

(a) uma chama de gás natural/ar (2.100 K).

(b) uma chama de hidrogênio/oxigênio (2.900 K).

(c) uma fonte de plasma indutivamente acoplado (6.000 K).

9-15 Em fontes de temperaturas mais altas, átomos de sódio emitem um dubleto com um comprimento de onda médio de 1.139 nm. A transição responsável é a do estado $4s$ para o estado $3p$. Calcule a razão entre o número de átomos excitados em $4s$ e no estado fundamental $3s$ em

(a) uma chama de acetileno/oxigênio (3.000°C).

(b) a parte mais quente de uma fonte de plasma indutivamente acoplado (≈9.000°C).

9-16 Assuma que os picos mostrados na Figura 9-7 foram obtidos com alíquotas de 2 μL dos padrões e da amostra. Calcule a concentração em partes por milhão de chumbo na amostra de suco de laranja enlatado.

9-17 Sugira as fontes dos dois picos na Figura 9-7 que aparecem durante os processos de secagem e de incineração.

9-18 No intervalo de concentração de 500 a 2.000 ppm de U, foi encontrada uma relação linear para a absorbância em 351,5 nm e a concentração. Em concentrações mais baixas, a relação torna-se não-linear a menos que seja introduzido 2.000 ppm de um metal alcalino. Explique.

9-19 Qual é o propósito de um padrão interno em métodos de emissão por chamas?

9-20 Uma amostra de sangue de 5,00 mL foi tratada com ácido tricloroacético para precipitar proteínas. Após centrifugação, a solução resultante foi levada a um pH de 3 e foi feita uma extração com duas porções de 5 mL de metil-isobutil-cetona que continha o agente complexante de chumbo orgânico, APCD. O extrato foi aspirado diretamente em uma chama ar/acetileno resultando em uma absorbância de 0,444 em 283,3 nm. Alíquotas de cinco mililitros de soluções-padrão contendo 0,250 e 0,450 ppm de Pb foram tratadas da mesma maneira e as absorbâncias resultantes foram 0,396 e 0,599. Assumindo que a lei de Beer é seguida, calcule a quantidade de Pb na amostra em ppm.

9-21 Foi determinado, por espectroscopia de emissão de chamas, sódio em uma série de amostras de cimento. O fotômetro de chamas foi calibrado com uma série de padrões contendo 0, 20,0, 40,0, 60,0 e 80,0 μg de Na_2O por mL. As leituras R do instrumento para essas soluções foram 3,1, 21,5, 40,9, 57,1 e 77,3.

(a) Represente os dados em um gráfico.

(b) Obtenha a reta para esses dados usando o método de mínimos quadrados.

(c) Calcule os desvios-padrão para a inclinação e os resíduos para a reta em (b).

(d) Foram obtidos os seguintes dados para repetições de amostras de cimento de 1,000 g quess foram dissolvidas em HCl e diluídas a 100,0 mL após neutralização.

	Leitura da Emissão			
	Branco	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Repetição 1	5,1	28,6	40,7	73,1
Repetição 2	4,8	28,2	41,2	72,1
Repetição 3	4,9	28,9	40,2	derramada

Calcule a porcentagem de Na_2O em cada amostra. Quais são os desvios-padrão absoluto e relativo para a média de cada determinação?

9-22 Cromo foi determinado em uma amostra aquosa pipetando-se 10,0 mL de uma solução desconhecida em cada um de cinco frascos volumétricos de 50,0 mL. Vários volumes de padrão contendo 12,2 ppm de Cr foram adicionados aos frascos, após o que as soluções foram diluídas para o volume final.

Desconhecida, mL	Padrão, mL	Absorbância
10,0	0,0	0,201
10,0	10,0	0,292
10,0	20,0	0,378
10,0	30,0	0,467
10,0	40,0	0,554

(a) Represente os dados em um gráfico.
(b) Obtenha uma equação para a relação entre a absorbância e o volume do padrão.
(c) Calcule o desvio-padrão para a inclinação e o desvio-padrão para a regressão em (b).
(d) Calcule quantos ppm de Cr há na amostra.
(e) Calcule o desvio-padrão no resultado em (d).

Capítulo **10**

Espectrometria de Emissão Atômica

Este capítulo trata da espectrometria de emissão atômica óptica (em inglês, atomic emission spectrometry – *AES).*[1] *Geralmente, os atomizadores listados na Tabela 8-1 não somente convertem os componentes das amostras em átomos ou íons elementares, mas também, nesse processo, excitam uma fração dessas espécies a altos estados eletrônicos. A rápida relaxação dessas espécies excitadas é acompanhada pela produção de linhas espectrais ultravioleta e visível que são úteis na análise elementar qualitativa e quantitativa. Historicamente, a espectroscopia de emissão atômica baseou-se na atomização e excitação por chama, arco elétrico e centelha elétrica, e todos esses métodos continuam tendo aplicações importantes na análise de elementos metálicos. Atualmente, entretanto, fontes de plasma têm se tornado o método mais importante e largamente utilizado para a espectroscopia de emissão atômica. Dos três métodos listados na Tabela 8-1, a fonte de plasma indutivamente acoplado é sem dúvida mais importante que a fonte de plasma de corrente contínua ou a fonte de plasma induzida por microondas.*

As espectrometrias de emissão por plasma, arco e centelha oferecem muitas vantagens quando comparadas com as de chama e métodos de absorção eletrotérmica, considerados no Capítulo 9. Uma dessas vantagens é a baixa interferência entre elementos, que é uma conseqüência direta de suas altas temperaturas. Em segundo lugar, bons espectros de emissão são obtidos para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação; como conseqüência, os espectros para dúzias de elementos podem ser registrados simultaneamente. Essa propriedade tem particular importância para a análise multielementar de amostras de tamanho reduzido. Neste sentido, as fontes de chama são menos satisfatórias porque as condições ótimas de excitação variam muito de elemento para elemento; são necessárias temperaturas muito altas para excitação de alguns elementos e baixas temperaturas para outros; e, finalmente, a região da chama que dá origem a intensidades ótimas de linha varia de elemento para elemento. Outra vantagem das fontes de plasma mais energéticas é que elas permitem a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos como óxidos de boro, fósforo, tungstênio, urânio, zircônio e nióbio que são altamente resistentes à decomposição térmica). Além disso, as fontes de plasma permitem a determinação de não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre. Finalmente, os métodos baseados em fonte de plasma usualmente apresentam faixas de concentração de muitas décadas, em contraste com as duas ou três décadas apresentadas pelos métodos de absorção, descritos no capítulo anterior.

Os espectros de emissão obtidos por fontes de plasma, arco e centelha são, na maioria das vezes, muito complexos, sendo constituídos de centenas, ou às vezes milhares, de linhas. Essa abundância de linhas, embora vantajosa quando a informação qualitativa é desejada, aumenta a probabilidade de interferências de linhas espectrais na análise quantitativa. Conseqüentemente, a espectroscopia de emissão baseada em plasmas, arcos e faíscas requer equipamentos ópticos de alta

[1] Para uma abordagem mais aprofundada da espectroscopia de emissão, veja R. D. Sacks, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd.ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, Chapter 6. New York: Wiley, 1981; T. Torok, J. Mika, e E. Gegus, *Emission Spectrochemical Analysis*. New York: Crane Russak, 1978; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 7-9, 11. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

resolução e mais caros do que os usados nos métodos de absorção com fontes de chama ou eletrotérmicas.

A despeito dessas vantagens, é improvável que métodos de emissão fundamentados em fontes de alta energia substituam completamente os processos de absorção atômica por chama e eletrotérmicos. Na realidade, a emissão atômica e os métodos de absorção parecem ser complementares. Incluem-se entre as vantagens dos processos de absorção atômica, a exigência de equipamento mais simples e menos caros, menor custo operacional, um pequeno aumento de precisão (pelo menos no momento), e procedimentos que exigem menor habilidade do operador, para fornecer resultados satisfatórios.[2]

10A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO BASEADA EM FONTES DE PLASMA

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons (as concentrações dos dois são tais que a carga total aproxima-se de zero). Em um plasma de argônio, freqüentemente empregado para análises por emissão, os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora os cátions da amostra também estejam presentes em menor quantidade. Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma, indefinidamente; temperaturas maiores que 10.000 K são encontradas. Três tipos de plasma de alta temperatura são encontrados (1) o plasma indutivamente acoplado (em inglês, *inductively coupled plasma* – ICP), (2) o plasma de corrente contínua (em inglês, *direct current plasma* – DCP), e (3) o plasma induzido por microondas (em inglês, *microwave induced plasma* – MIP)[3]. As primeiras duas fontes são comercializadas por muitas companhias. A fonte de plasma induzido por microondas não é muito empregada para análise elementar em geral principalmente porque não é comercializada por fabricantes de instrumentos. Não vamos considerá-la nos comentários deste capítulo. Entretanto, deve ser observado que um fabricante de instrumentos oferece atualmente uma fonte de plasma de microondas que opera como detector de elementos em cromatografia gasosa. Este instrumento está descrito brevemente na Seção 27B-4.

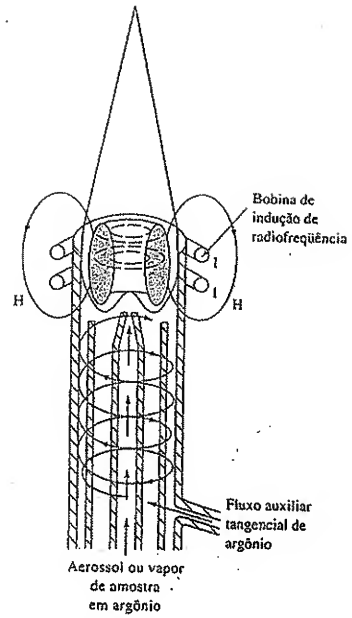


Figura 10-1 Plasma acoplado indutivamente *(de V. A. Fassel, Science, 1978, 202, 185; com permissão. Copyright 1978 by the American Association for the Advancement of Science)*

10A-1 Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado[4]

A Figura 10-1 mostra um esquema de uma fonte típica de plasma indutivamente acoplado, chamada de *tocha*. Ela consiste de três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passam fluxos de gás argônio. Dependendo do projeto da tocha, a velocidade total de consumo de argônio é de cerca de 5 a 20 L/min. O diâmetro do tubo mais grosso é de cerca de 2,5 cm. Em torno do topo desse tubo fica uma bobina de indução, resfriada por água, alimentada por um gerador de radiofreqüência, que é capaz de produzir 0,5 a 2 kW de potência, a cerca de 27 ou 41 MHz. A ionização do fluxo de argônio é iniciada por uma centelha proveniente de uma bobina Tesla. Os íons resultantes e seus elétrons associados interagem, então, com o campo magnético flutuante (indicado por H na Figura 10-1) produzido pela bobina de indução. Essa interação faz com que os íons e elétrons dentro da bobina fluam nos caminhos anulares fechados mostrados na Figura 10-1, o aquecimento ôhmico é a conseqüência da resistência a este movimento dos íons e elétrons.

A temperatura do plasma formado nesse caminho é alta o suficiente para requerer isolamento térmico do cilindro de quartzo mais externo. O isolamento é feito por um fluxo de argônio tangencial em torno das paredes do tubo como indicado pelas setas na Figura 10-1. O fluxo tangencial resfria as paredes internas do tubo central e centraliza radialmente o plasma.[5]

Uma inovação recente no projeto da tocha oferecida por muitos fabricantes envolve a rotação do maçarico de 90 graus, de forma que ele esteja alinhado horizontalmente com o sistema do espectrômetro. A radiação emitida pelo centro do plasma é então usada na análise. Este arranjo pode melhorar o limite de detecção por um fator de quatro a dez vezes.

Observe que a vazão de argônio através de uma tocha típica é grande o suficiente para gerar um custo significativo (alguns milhares de dólares por ano).

Introdução da Amostra

As amostras são transportadas para a tocha (Figura 10-1) por argônio fluindo entre 0,3 a 1,5 L/min, através do tubo de quartzo central. As amostras são introduzidas no fluxo de argônio por um dos métodos descritos na Seção 8C-1 e listados na Tabela 8-2. Freqüentemente, a grande fonte de ruído nos métodos de ICP reside na etapa de introdução da amostra.[6]

Os equipamentos mais utilizados para a injeção de amostras são os nebulizadores, tais como os mostrados nos esquemas da Figura 8-9. A Figura 10-2 mostra um arranjo típico. A amostra é nebulizada em um nebulizador de fluxo transversal através de um jato de argônio, e as gotas finamente divididas resultantes são carregadas para dentro do plasma. Aerossóis também têm sido produzidos, a partir de líquidos, por meio de nebulizadores de ultra-som.

Outro método de introduzir amostras líquidas e sólidas no plasma é por vaporização eletrotérmica. Nesse método, a amostra é vaporizada em um forno similar ao descrito na Seção 8C-1, para a atomização eletrotérmica. Nas aplicações de plasma, entretanto, o forno empregado é usado *somente para a introdução da amostra* em vez da *atomização da amostra*. A Figura 10-3 mostra um vaporizador eletrotérmico oferecido por um fabricante de instrumentos, no qual a formação de vapor ocorre em um cilindro aberto de grafite. O vapor é então introduzido na tocha de plasma por um fluxo de argônio. O sinal observado é um pico transiente, similar ao obtido na absorção atômica eletrotérmica. A vaporização eletrotérmica acoplada à tocha de plasma oferece a capacidade de operar com microamostragem, baixando os limites de detecção dos fornos eletrotérmicos, enquanto mantém uma região de trabalho ampla e linear, livre de interferência, e com a capacidade multielementar do ICP.

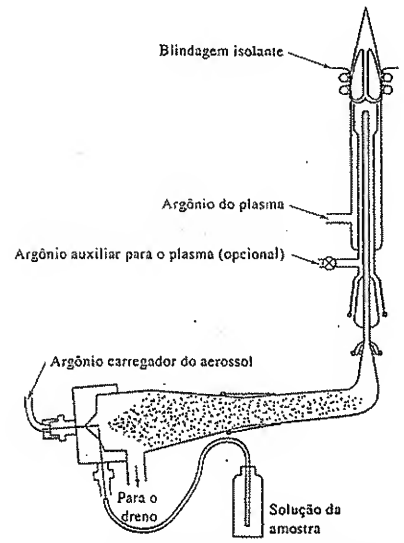


Figura 10-2 Um nebulizador típico para a injeção de amostras em uma fonte de plasma *(de V. A. Fassel, Science, 1978, 202, 186. Com permissão. Copyright 1978 by the American Association for the Advancement of Science)*

Os dispositivos de ablação para sólidos, descritos na Seção 8C-2, são também comercializados por muitos fabricantes de instrumentos para ICP. Com esses tipos de sistemas de introdução de amostra, o vapor e a matéria particulada, produzidos pela interação da amostra com um arco elétrico, ou centelha, ou ainda um feixe de *laser*, são transportados por um fluxo de argônio para dentro da tocha, na qual futuras atomizações e excitações vão ocorrer.

Aparência do Plasma e do Espectro

Um plasma típico apresenta um núcleo branco, não-transparente, brilhante, muito intenso, acima do qual segue uma cauda em forma de chama. O núcleo que se estende por alguns milímetros acima do tubo produz um espectro contínuo, ao qual se superpõe o espectro atômico do argônio. A origem deste contínuo vem aparentemente da recombinação do argônio e de outros íons com os elétrons. Na região entre 10 a 30 mm acima do centro, o contínuo desaparece, e o plasma é oticamente transparente. As observações espectrais são, geralmente, feitas a uma altura de 15 a 20 mm acima da bobina de indução. Aqui, a radiação de fundo é nota-

[2] Para uma comparação excelente das vantagens e desvantagens da chama, fornos e plasmas como fontes para a espectroscopia de emissão, veja W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 589A.

[3] Para a comparação entre estas fontes, veja R. D. Sacks, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd.ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, e I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, p. 516-526. New York: Wiley, 1981; A. T. Zander, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1139A.

[4] Para uma discussão mais completa, veja V. A. Fassel, *Science*, 1978, *202*, 183; V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 1979, *51*, 1290A; G. A. Meyer, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 1345A; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Parts 1 e 2, P. W. J. M. Boumans, Ed. New York: Wiley, 1987; A. Varma, *CRC Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 1990; *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy*, A. Montaser e D. W. Golightly, Eds. New York: VCR Publishers, 1987; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, M. Thompson e J. N. Walsh, Eds. New York: Chapman & Hall, 1989.

[5] Para a descrição de tochas disponíveis no mercado, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 105A.

[6] Veja R. F. Browner e A. W. Boorn, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 787A, 875A.

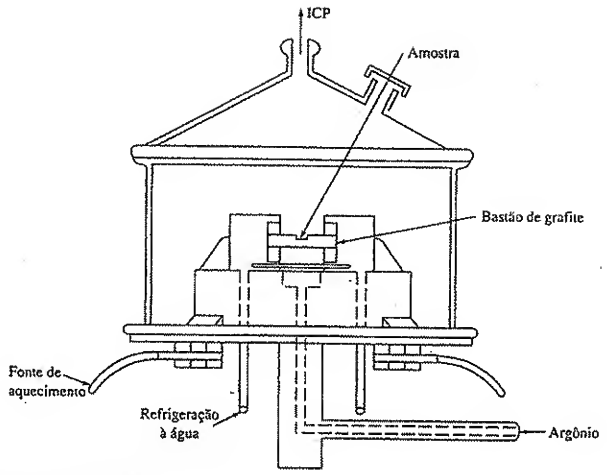


Figura 10-3 Dispositivo para vaporização eletrotérmica.

velmente livre de linhas de argônio e adequada para a análise. Muitas das linhas mais sensíveis para os analitos, nesta região do plasma, vêm de íons, tais como Ca^+, Ca^{2+}, Cd^+, Cr^{2+} e Mn^{2+}.

Atomização e Ionização do Analito

A Figura 10-4 mostra a temperatura em várias partes do plasma. Pelo tempo que os átomos da amostra levam para atingir o ponto de observação, vê-se que eles permaneceram cerca de 2 ms em temperaturas entre 4.000 e 8.000 K. Esses tempos e temperaturas são aproximadamente duas a três vezes maiores que os encontrados nas chamas mais quentes de combustão (acetileno/óxido nitroso) usadas nos métodos de chama. Como conseqüência, a atomização é mais completa, e surgem menos problemas de interferências químicas. Surpreendentemente, os efeitos de interferência pela ionização são pequenos, ou inexistem, provavelmente devido à concentração muito grande de elétrons provenientes da ionização do argônio quando comparada com a resultante da ionização dos componentes da amostra.

Muitas outras vantagens estão associadas com as fontes de plasma. Primeiro, a atomização ocorre em um meio quimicamente inerte, que tende a aumentar o tempo de vida do analito, pela prevenção da formação de óxidos. Soma-se a isso o fato de a temperatura da seção transversal do plasma ser relativamente uniforme, ao contrário do que ocorre para o arco, a centelha e a chama e, como conseqüência, os efeitos de auto-absorção e auto-reversão não são encontrados. Dessa forma, normalmente são observadas curvas de calibração lineares abrangendo muitas ordens de grandeza de concentração.

10A-2 Fontes de Plasma de Corrente Contínua

Os jatos de plasma de corrente contínua foram primeiramente descritos por volta de 1920 e foram, por muitas décadas, sistematicamente investigados como fontes para espectroscopia de emissão. Porém, uma fonte baseada nesse princípio somente foi projetada com sucesso nos anos 1970, para competir com as de chama e de plasma induzido por acoplamento, em termos de reprodutibilidade de comportamento.[7]

A Figura 10-5 é uma representação esquemática de uma fonte de plasma disponível comercialmente que é bem-adequada para a excitação de espectros de emissão para uma grande variedade de elementos. Essa fonte de jato de plasma consiste de três eletrodos arranjados na forma de um Y invertido. Um ânodo de grafite está localizado em cada braço do Y e um cátodo de tungstênio está na base invertida. O fluxo de argônio vai dos dois blocos do ânodo para o cátodo. O jato de plasma é formado fazendo o cátodo, momentaneamente, estar em contato com os ânodos. A ionização do argônio ocorre e a corrente se desenvolve (14 A), gerando novos íons que sustentam a corrente indefinidamente. A temperatura da parte central do arco é cerca de 10.000 K e a região visível está a 5.000 K. A amostra é aspirada para a área entre os dois braços do Y, onde é atomizada, excitada e detectada.

O espectro produzido pelo jato de plasma tende a ter menos linhas do que os produzidos por plasma indutivamente acoplado, e as linhas presentes são provenientes muito mais de átomos do que de íons. As sensibilidades atingidas com o jato de plasma cc parecem ser de uma ordem de grandeza menor do que as encontrados para as de plasma indutivamente acoplado. A reprodutibilidade dos dois sistemas é similar. Quantidade significativamente menor de argônio é requerida para o plasma cc, e a fonte auxiliar de potência é mais simples e barata. Por outro lado, os eletrodos de grafite devem ser substituídos a cada poucas horas, enquanto que a fonte de plasma indutivamente acoplado requer manutenção menos freqüente.

[7] Para detalhes adicionais, veja G. W. Johnson, H. E. Taylor, and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, 1979, *51*, 2403; *Spectrochim. Acta*, Part B, 1979, *34*, 197; R. J. Decker, *Spectrochim. Acta*, Part B, 1980, *35*, 21.

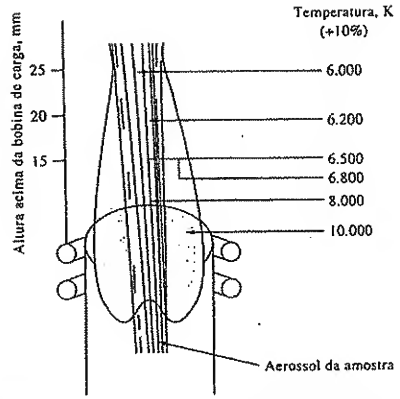


Figura 10-4 Temperaturas em uma fonte típica de plasma indutivamente acoplado *(de V. A. Fassel,* Science, 1978, 202, *186. Com permissão. Copyright 1978 by the American Association for the Advancement of Science)*

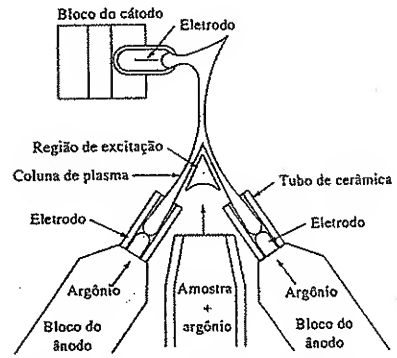


Figura 10-5 Um eletrodo triplo de jato de plasma de corrente contínua *(cortesia de Spectra Metrics, Inc. Haverhill, MA)*

10A-3 Espectrômetros para Fontes de Plasma[8]

A Tabela 10-1 lista as propriedades mais importantes dos instrumentos ideais para espectrometria de emissão por plasma. É desnecessário dizer que o espectrômetro ideal não está disponível hoje, em parte porque algumas dessas propriedades são mutuamente exclusivas. Por exemplo, a alta resolução requer o uso de fendas estreitas, que normalmente reduzem a relação sinal-ruído *S/N* e, portanto, a precisão das intensidades obtidas. Não obstante, os instrumentos modernos, desenvolvidos durante a última década, estão começando a chegar muito perto dos ideais listados na Tabela 10-1.

Os espectrômetros de emissão por plasma são oferecidos por uma dúzia ou mais de fabricantes.[9] Seus projetos, características de desempenho e intervalos de comprimento de onda variam consideravelmente. A maioria abrange o espectro ultravioleta/visível inteiro, de 170 a 800 nm. Uns poucos instrumentos estão equipados para operação a vácuo, que se estende do ultravioleta até 150 ou 160 nm. Esta região de menor comprimento de onda é importante porque elementos como fósforo, enxofre e carbono têm linhas de emissão nesta região.

Os instrumentos para espectroscopia de emissão são basicamente de três tipos: *seqüencial, multicanal simultâneo* e *de transformada de Fourier.* Até o presente momento, os instrumentos de transformada de Fourier não têm sido largamente utilizados. Os instrumentos seqüenciais normalmente estão programados para se moverem de uma linha de um elemento para a linha de um segundo elemento, pausando tempo suficiente (uns poucos segundos) em cada uma até obter uma relação sinal-ruído satisfatória. Em contraste, os instrumentos multicanal estão projetados para me-

TABELA 10-1 Propriedades Desejáveis em um Espectrômetro de Emissão

1. Alta resolução (0,01 nm ou $\lambda/\Delta\lambda > 100.000$)
2. Aquisição e recuperação rápida de sinal
3. Baixa luz espúria
4. Amplo intervalo dinâmico ($>10^6$)
5. Identificação e seleção exata e precisa do comprimento de onda
6. Leitura precisa da intensidade(<1% RSD para 500 x o limite de detecção). RSD é o desvio-padrão relativo
7. Alta estabilidade com respeito às mudanças ambientais
8. Correção fácil de fundo
9. Operação, leitura, armazenamento, tratamento de dados, etc. computadorizados

[8] Para uma descrição dos espectrometros de emissão modernos, veja A. Strasheim e A. Montaser, in *Inductively Coupled Plasmas in Atomic Spectrometry,* 2nd.ed., A. Montaser e D. W. Golightly, Eds., Chapter 3. New York: VCH Publishers, 1992; J. W. Olesik, in *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy,* Part I, P. W. J. M. Boumans, Ed. New York: Wiley, 1987; G. A. Meyer, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 1345A.

[9] Para uma comparação dos instrumentos comerciais,veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 105A.

dir as intensidades das linhas de emissão para um grande número de elementos (algo em torno de 50 a 60) *simultaneamente*, ou quase isso. Quando muitos elementos devem ser determinados, o tempo de excitação em um instrumento seqüencial deve ser significativamente maior que para os outros dois tipos de instrumento. Assim, estes instrumentos, embora mais simples, são dispendiosos em termos de tempo e de consumo de amostra.

Tanto os espectrômetros de emissão multicanal como o seqüencial são de dois tipos gerais, um empregando um monocromador clássico de rede, e outro com monocromador tipo echelle, como os mostrados na Figura 7-21.

Instrumentos Seqüenciais

A maioria dos instrumentos seqüenciais incorpora um monocromador de rede, como o mostrado na Figura 7-16a, com um detector tipo fotomultiplicadora. Normalmente a rede é do tipo holográfica com 2.400 ou 3.600 ranhuras por milímetro. Em alguns instrumentos deste tipo, a varredura envolve a rotação da rede através de um motor de passo controlado digitalmente, de forma que os diferentes comprimentos de onda possam ser focalizados precisa e seqüencialmente na fenda de saída. Em alguns tipos, entretanto, a rede é fixada e a fenda e a fotomultiplicadora são movidas ao longo do plano ou da curva focal. Os instrumentos também são comercializados contendo dois conjuntos de fenda e fotomultiplicadora, um para a região ultravioleta e outro para a visível. Aqui, no comprimento de onda apropriado, o feixe de saída é trocado de uma fenda para outra, pela movimentação de um espelho plano.

Espectrômetro de Varredura Rápida. Para um espectro complexo composto de milhares de linhas, varrer uma região significativa de comprimentos de onda toma um excessivo tempo e não é prático. Para resolver parcialmente esse problema, foram desenvolvidos espectrômetros de *varredura rápida* nos quais as redes, ou detectores e fendas, são movimentados por um motor de duas velocidades. O instrumento é movido rapidamente ou posicionado junto a um comprimento de onda próximo de uma linha. A velocidade de movimentação é então rapidamente diminuída de forma que o instrumento varre uma linha em uma série de pequenos passos (0,01 a 0,001 nm). O controle por computador é essencial nesses instrumentos. Com a varredura rápida, o tempo gasto nas regiões nas quais os comprimentos de onda não são úteis é minimizado, mas é gasto tempo suficiente nas linhas do analito para se obter uma relação sinal-ruído satisfatória.

A Figura 10-6a mostra o esquema de um espectrômetro de varredura rápida disponível comercialmente. Esse instrumento tem um sistema de rede, composto por duas redes montadas uma sobre a outra. O espectro de segunda ordem proveniente da rede, que contém 2.400 linhas por milímetro, é empregado para o intervalo de comprimento de onda entre 160 e 380 nm, e o espectro de primeira ordem da rede constituída de 1.200 ranhuras por milímetro é usada na região de 380 a 850 nm. Um defletor entra em ação para expor

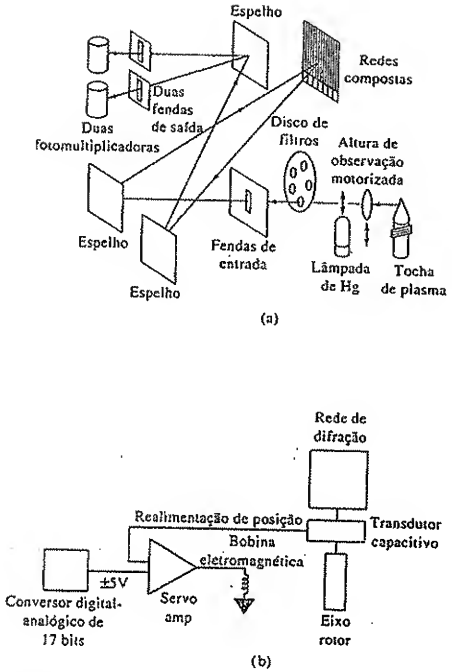


Figura 10-6 (a) Diagrama óptico de um espectrômetro de varredura rápida para espectrometria ICP. (b) Rede controlada magneticamente. Aqui, amp representa amplificador operacional *(cortesia de Thermo Jarrell Ash Corp)*

uma ou outra rede no momento apropriado. Esse arranjo fornece uma resolução de 0,008 nm para o intervalo de 160 a 335 nm, de 0,018 nm para 335 a 670 nm e de 0,04 nm para 670 a 850 nm. Um disco motorizado contendo uma série de filtros de interferência, situado na frente da fenda de entrada, serve para remover a superposição das ordens espectrais e a luz espúria. Além disso, duas fendas de saída e duas fotomultiplicadoras são usadas para maximizar a sensibilidade nas regiões visível e ultravioleta. Tanto o disco de filtros como os espelhos são controlados por computador.

Uma característica única deste instrumento é o motor da rede tipo galvanômetro, um mecanismo eletromagnético que pode varrer de 165 a 800 nm em 20 ms (Figura 10-6b). O motor é controlado por um conversor digital-analógico e um circuito de realimentação capacitivo. O mecanismo tem somente uma parte móvel – o eixo central rotor que gira dentro de uma bobina eletromagnética.

O custo dos instrumentos de varredura rápida é significativamente menor que o dos espectrômetros multicanal discutidos na próxima seção, e eles são consideravelmente mais versáteis porque não estão restritos a um número limitado de comprimentos de onda pré-selecionados. Entretanto, eles são geralmente mais lentos e consomem mais amostra que os de multicanal simultâneos.

Espectrômetros de Varredura Echelle. A Figura 10-7 mostra um esquema de um espectrômetro echelle, que surgiu primeiramente no mercado nos anos 1970 para ser usado com fonte de plasma cc. Pode ser operado tanto como um instrumento de varredura ou como um espectrômetro multicanal simultâneo. A varredura é acompanhada pelo movimento da fotomultiplicadora em ambas as direções *x* e *y* de forma a varrer uma placa de aberturas posicionada no plano focal do monocromador. A placa contém cerca de 300 fendas fotogravadas. O tempo necessário para mover de uma fenda a outra é normalmente de 1 s. O instrumento pode ser operado no modo de varredura rápida. Esse instrumento pode ser convertido em um policromador multicanal pela montagem de várias pequenas fotomultiplicadoras colocadas atrás de fendas apropriadas na placa de aberturas.

Espectrômetros de multicanal

Instrumentos multicanal simultâneo são geralmente de dois tipos: *policromadores* e *sistemas baseados em arranjos*. O primeiro emprega uma série de fotomultiplicadoras para detecção, enquanto o último usa dispositivos de injeção de carga bidimensionais, ou dispositivos de carga acoplada como detectores.

Policromadores. Muitas companhias oferecem espectrômetros de emissão nos quais cerca de 60 fotomultiplicadoras estão localizadas atrás de fendas fixas ao longo do plano focal curvo de um monocromador de rede côncava.[10] O instrumento mostrado esquematicamente na Figura 10-8 é típico. Nele, a fenda de entrada, as fendas de saída e a superfície da rede estão posicionadas ao longo da circunferência de um círculo de Rowland, cuja curvatura corresponde à curva focal da rede côncava. A radiação de cada uma das muitas fendas fixas são refletidas por espelhos (dois dos quais são mostrados) para as fotomultiplicadoras. As fendas são configuradas pelo fabricante para transmitir as linhas para os elementos selecionados pelo usuário. Nesse instrumento, o padrão de linhas pode, entretanto, ser modificado com custo relativamente baixo, para acomodar novos elementos ou excluir outros. Os sinais das muitas fotomultiplicadoras alimentam integradores analógicos individuais; as voltagens de saída são então digitalizadas, convertidas em concentrações, armazenadas e visualizadas. Pode-se mover a fenda de entrada, tangencialmente ao *círculo de Rowland*, por meio de um motor de passo. Esse equipamento permite a varredura através de picos e fornece a informação das correções de fundo.

Espectrômetros como os mostrados na Figura 10-8 são usados tanto para plasma como fontes de arco e de centelha. Para uma análise de rotina rápida, esses instrumentos são considerados ideais. Por exemplo, na produção de ligas, determinações quantitativas de 20 ou mais elementos podem ser obtidas em cerca de cinco minutos a partir do recebimento da amostra, tornando possível o controle completo da composição do produto final.

Além da velocidade, os espectrômetros de multicanal fotoelétricos oferecem a vantagem da boa precisão analítica. Em condições ideais, foi demonstrado que a reprodutibilidade das quantidades presentes está na ordem de 1%. Muitos dos novos instrumentos estão equipados com um segundo monocromador, que permite a varredura espectral, aumentando assim a versatilidade, ausente em alguns instrumentos mais antigos.

[10] Para uma revisão dos desenvolvimentos recentes nos instrumentos multicanal, veja D. D. Nygaard e J. J. Sotera, *Amer. Lab.*, 1988 (7), 30.

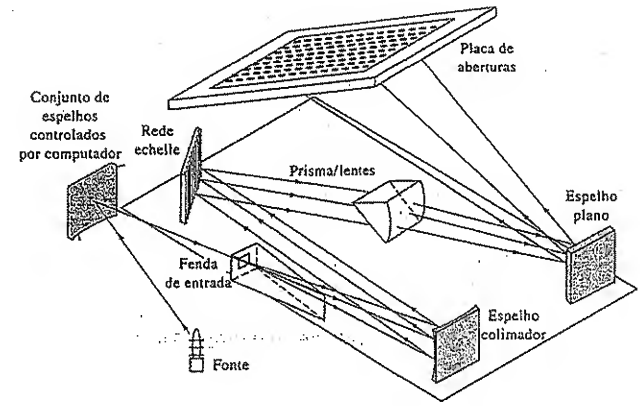


Figura 10-7 Esquema de um sistema policromador echelle.

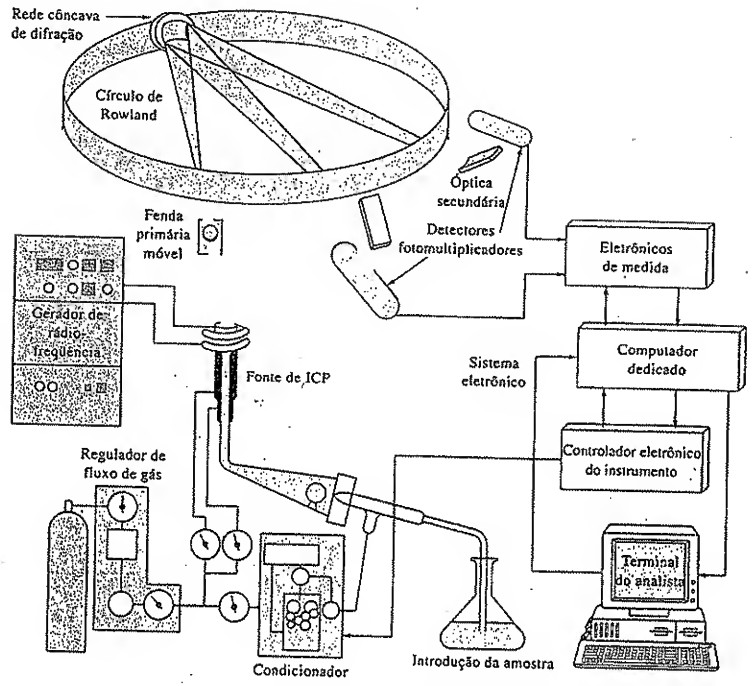


Figura 10-8 Esquema de um policromador ICP *(cortesia de Thermo Jarrell Ash Corp)*

Os instrumentos multicanal são mais caros (> US$80 mil) e geralmente não são tão versáteis como os instrumentos seqüenciais descritos na seção anterior.

Instrumento com Detector de Injeção de Carga. No início dos anos 1990, três companhias americanas colocaram no mercado espectrômetros multicanal simultâneos baseados nos espectrômetros echelle e em detectores de transferência de carga bidimensionais.[11] Aparentemente, esses instrumentos poderão substituir muitos outros tipos de espectrômetros de emissão multicanal.

A Figura 10-9 mostra um diagrama óptico de um espectrômetro echelle que emprega um detector de injeção de carga para operação simultânea.[12] Esse instrumento usa um prisma de fluoreto de cálcio para escolher as ordens espectrais que são subseqüentemente formadas pela rede echelle (veja também a Figura 7-21). O transdutor é um dispositivo de injeção de carga (página 166) com dimensões de 8,7 por 6,6 mm, contendo 94.672 elementos detectores. Uma câmara com espelho toroidal é usada para focalizar as imagens da fenda na superfície do transdutor. Para eliminar correntes residuais nos elementos do transdutor, a unidade é encerrada em um criostato de nitrogênio líquido que mantém a temperatura a 135 K.

Um conjunto de 39 elementos detectores, chamado de *janela de leitura*, é usado para monitorar cada linha espectral como mostrado na Figura 10-10a. Normalmente, como mostrado na imagem projetada em uma das janelas, chamada de "janela de inspeção", a linha espectral é focalizada no centro de nove elementos da janela, enquanto os outros 15 elementos de cada lado do conjunto central fornecem os dados de intensidade da radiação de fundo. A Figura 10-10b mostra as intensidades registradas pela janela inteligente para a linha do ferro em 297,32 nm. Observe que a maior parte da radiação do ferro atinge os elementos centrais da janela.

Uma das características mais úteis do detector de injeção de carga, em contraste com os detectores de carga acoplada, é que a quantidade de carga acumulada em um ele-

[11] Veja J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, *24*, 59.

[12] Veja M. J. Pilon, M. B. Denton, R. G. Schleicher, P. M. Moran, e S. B. Smith, *Appl. Spectrosc.* 1990, *44*, 1613.

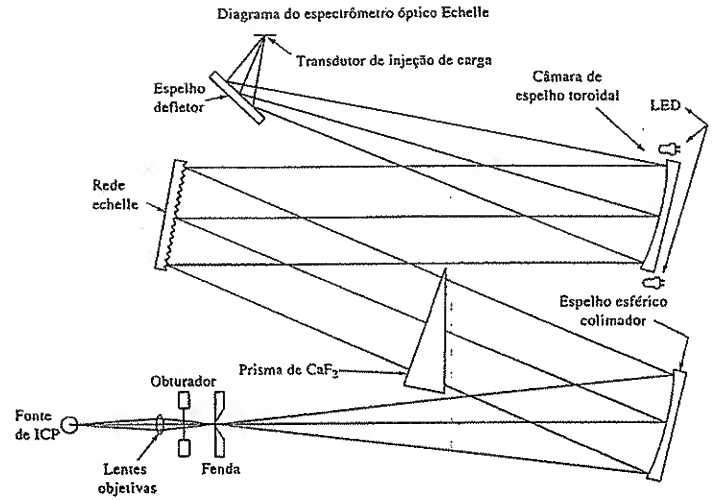


Figura 10-9 Diagrama óptico de um espectrômetro echelle com um detector de injeção de carga *(de R. B. Bilhorn e M. B. Denton,* Appl. Spectrosc., 1990, 44, *1615; com permissão)*

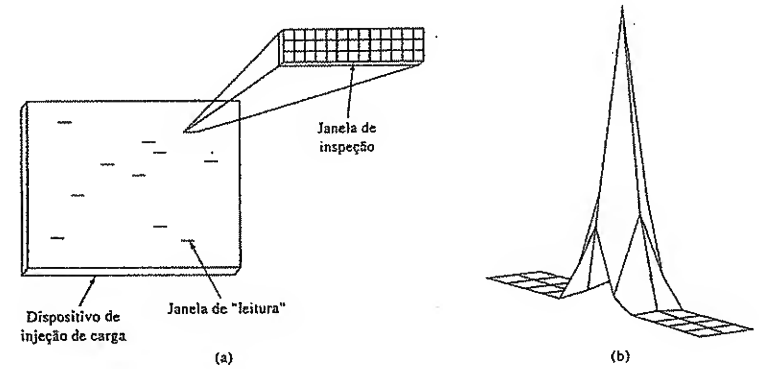


Figura 10-10 (a) Representação esquemática da superfície de um dispositivo de injeção de carga. As linhas curtas horizontais representam as "janelas de leitura". Uma imagem ampliada de uma das janelas de leitura também está representada. Os nove elementos centrais formam a "janela de inspeção" na qual uma linha é posicionada. (b) Perfil de intensidade de uma linha de ferro. Toda a radiação da linha é captada na janela de inspeção 3 × 3 *(de R. B. Bilhorn e M. B. Denton,* Appl. Spectrosc., 1990, 44, *1540; com permissão)*

mento, em um dado instante, pode ser monitorada não-destrutivamente, isto é, nenhuma carga é perdida no processo de medida. Para fazer as medidas de uma intensidade de linha tão rápida e eficientemente quanto possível, somente a carga acumulada nos nove elementos centrais da janela é lida inicialmente, para determinar se foi acumulado carga suficiente para proporcionar uma boa relação sinal-ruído. Somente então os dois conjuntos de 15 elementos restantes são lidos para fornecer a correção da intensidade observada pela radiação de fundo. Esse processo é feito simultaneamente na janela de leitura, para cada elemento. Para uma linha intensa, o tempo de medida para a carga desejada é pequeno. Para as linhas fracas, a carga acumulada em um curto período de tempo é usada para estimar o tempo de integração requerido para fornecer uma boa relação sinal-ruído. Em alguns casos, são necessários tempos de integração de 100 s ou mais.

A calibração periódica do espectrômetro para o comprimento de onda é efetuada usando como referência a linha do mercúrio em 253,65 nm, proveniente de uma pequena lâmpada de mercúrio. Arquivos de dados para a posição das linhas de mais de 40 elementos foram desenvolvidos. O arquivo para cada elemento contém os comprimentos de onda de até dez posições de linhas e as coordenadas x e y de cada uma dessas linhas espectrais com respeito às coordenadas das linhas do mercúrio. A recalibração das bases de dados raramente é necessária, a menos que algo perturbe significativamente o sistema óptico. A identificação dos elementos em amostras é feita por inspeção visual com o uso de um monitor de vídeo e marcadores interativos. Com as fontes de excitação ICP, os limites de detecção que vão de alguns décimos a 10^3 nanogramas por mililitro foram registrados para a maioria dos elementos. Para os não-metais, tais como fósforo e arsênio, os limites de detecção são maiores por um fator de cem.

Instrumento com Detector de Carga Acoplada. A Figura 10-11 mostra um diagrama óptico de um espectrômetro comercial desenvolvido recentemente, com dois sistemas echelle e dois detectores de carga acoplada, um sistema tendo sido projetado para a região de 160 a 375 nm e o outro para o intervalo de 375 a 782 nm.[13] Após a entrada no espectrômetro, via fenda, a radiação é dispersada por uma rede echelle. A radiação atinge um elemento dispersor Schmidt transversal, que separa as ordens da radiação ultravioleta e também os feixes óptico ultravioleta e visível. O elemento Schmidt consiste de uma rede acoplada a uma superfície esférica com um orifício no centro para deixar a radiação visível passar por um prisma, no qual ocorre a separação das ordens, como mostrado na Figura 7-21. Os dois feixes dispersados são então focalizados sobre a superfície dos elementos detectores como mostrado. Observe a representação esquemática da superfície no detector de ultravioleta que está em destaque na Figura 10-11.

O sistema detector único consiste de numerosos subarranjos, ou *segmentos de arranjos*, fabricados sobre *chips* de

[13] Para uma descrição detalhada destes instrumentos, veja T. W. Barnard *et al.*, *Anal. Chem.*, 1993, *65*, *1225*, *1231*.

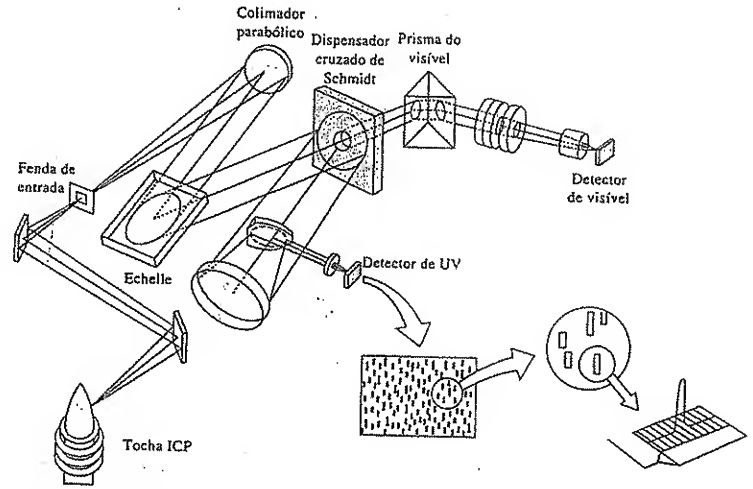


Figura 10-11 Um espectrômetro echelle com um arranjo segmentado de dispositivos de cargas acopladas *(de T. W. Barnard et al.*, Anal. Chem., 1993, 65, *1232; com permissão)*

silício, cada qual tendo posição determinada para que três a quatro das principais linhas de emissão, para cada um de 72 elementos, atinja sua superfície. Cada arranjo segmentado consiste de um transdutor de carga acoplada linear (em vez de bidimensional) constituído de 20 a 80 *pixels*. A Figura 10-12 mostra um esquema de um desses arranjos de segmentos, que é constituído de registros fotossensíveis individuais, registradores de armazenamento e de saída, e dispositivos eletrônicos de saída. Como cada arranjo segmentado pode ser endereçado separadamente, os tempos de integração de carga podem variar em um intervalo suficiente para cobrir intervalos dinâmicos da ordem de 10^5 ou maiores. Embora haja somente 224 desses arranjos segmentados no sistema, muitas linhas aparecem em muitos destes subarranjos, de forma que milhares de linhas podem ser monitorados simultaneamente.

Espectrômetros com Transformada de Fourier

A partir dos anos 1980, muitos pesquisadores descreveram aplicações de instrumentos usando transformada de Fourier na região do ultravioleta/visível do espectro, recorrendo a instrumentos que são similares, em projeto, aos desenhados para a região do infravermelho, discutidos em detalhes na Seção 16C-1.[14] Muito desse trabalho foi dedicado ao uso desses instrumentos para análise multielementar com fontes de plasma indutivamente acoplado. As vantagens dos instrumentos com transformada de Fourier incluem a cobertura de grande intervalo de comprimentos de onda (170 nm a 1.000 nm ou maiores), velocidade, alta resolução, medidas precisas do comprimento de onda, alta faixa dinâmica, tamanho compacto e alto transporte óptico. Entretanto, em contraste com os instrumentos com transformada de Fourier para a região do infravermelho, os instrumentos para a região do ultravioleta/visível desse tipo quase sempre não oferecem a vantagem multiplex, e de fato sob certas circunstâncias mostram desvantagens multiplex (veja página 175). A razão para essa diferença vem do fato de que o desempenho dos instrumentos para o infravermelho está normalmente limitada pelo ruído do detector, enquanto que, para o ultravioleta/visível, está limitado pelo ruído *flicker* e *shot* associados com a fonte.

Um instrumento com transformada de Fourier para ultravioleta/visível apareceu pela primeira vez no mercado nos meados dos anos 1980.[15] Entretanto, exige-se uma pequena tolerância mecânica para uma boa resolução neste tipo de instrumento. Conseqüentemente, esses espectrômetros são muito caros e são mais usados em projetos de pesquisa do que para aplicações em rotina analítica.

10A-4 Aplicações das Fontes de Plasma[16]

As fontes de plasma são ricas em linhas de emissão características, de forma que são úteis tanto para a análise elementar qualitativa como quantitativa. Sem dúvida, as fontes de plasma indutivamente acoplado e as de plasma de corrente contínua produzem dados de análise quantitativamente melhores do que as outras fontes de emissão. A excelência dos resultados vem da sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa radiação de fundo, e por serem livres de interferências quando operadas em condições apropriadas. O desempenho das fontes de plasma indutivamente acoplado é melhor que o das fontes de plasma de corrente contínua em termos de limites de detecção. A última, entretanto, é menos dispendiosa em relação a aquisição e operação sendo inteiramente satisfatória para muitas aplicações.

Preparação das Amostras

A espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado é usada, principalmente, para a análise qualitativa e quantitativa de amostras dissolvidas ou suspensas em líquidos aquosos ou orgânicos. As técnicas de preparo das soluções são similares às descritas para os métodos de absor-

[14] A. P. Thorne, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 57A; L. M. Faires, *Anal. Chem.* 1986, *58*, 1023A.

[15] Veja *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 276A; D. Snook e A. Grillo, *Amer. Lab.*, 1986, (11), 28; F. L. Boudais e J. Buija, *Amer. Lab.*, 1985, (2), 31.

[16] Para discussões úteis sobre aplicação das fontes de emissão de plasma, veja *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Parts I e II, P. W. J. M. Boumans, Ed. New York: Wiley-Interscience, 1987; G. A. Meyer e P. N. Keliher, in *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2nd.ed., Chapter 10, A. Montaser e D. W. Golightly, Eds. New York: VCH Publishers, 1992; M. Thompson e J. N. Walsh, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd.ed. Glasgow: Blackie, 1989.

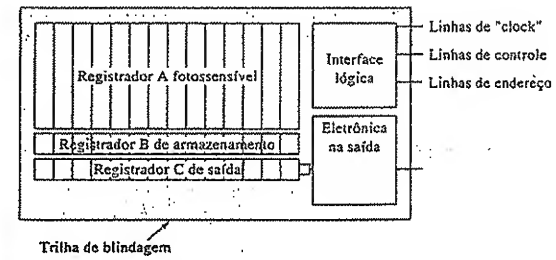


Figura 10-12 Esquema de um arranjo segmentado mostrando os fotodetectores, os registradores OCD e o circuito de leitura *(de T. W. Marnard* et al., Anal. Chem., **1993**, 65, *1232; com permissão)*

ção por chama na Seção 9D-1. Para a emissão por plasma, entretanto, existem métodos que se aplicam à análise direta de sólidos. Esses procedimentos incluem vaporização eletrotérmica, ablação por *laser* e centelha, e descarga luminosa, todos descritos na Seção 8C-2. As suspensões de sólidos em soluções também podem ser manuseadas com o nebulizador Babington, como mostrado na Figura 8-9d.

Determinação de Elementos

Em princípio, todos os elementos metálicos podem ser determinados pela espectrometria de emissão em plasma. Um espectrômetro a vácuo é necessário para a determinação de boro, fósforo, nitrogênio, enxofre e carbono, porque as linhas de emissão destes elementos aparecem em comprimentos de onda abaixo de 180 nm, nos quais os componentes da atmosfera absorvem. A utilidade para a determinação dos metais alcalinos é limitada por duas dificuldades: (1) as condições de operação ajustadas para detectar a maioria dos outros elementos são inadequadas para os metais alcalinos; e (2) as linhas mais intensas do Li, K, Rb e Cs são localizadas nos comprimentos de onda do infravermelho próximo, o que leva a problemas de detecção em muitos espectrômetros de plasma que são projetados principalmente para detectar radiação ultravioleta. Por causa desses problemas, a espectroscopia de emissão por plasma é geralmente limitada à determinação de cerca de 60 elementos.

A Figura 10-13 mostra uma tabela periódica e a aplicabilidade da espectroscopia de emissão em plasma indutivamente acoplado para os vários elementos. O grau de sombreamento fornece uma indicação dos limites de detecção para as melhores linhas de cada elemento. A área sombreada indica o número de linhas para cada elemento que fornece um limite de detecção dentro de um fator de três em relação à melhor linha. Quanto mais dessas linhas estiverem disponíveis, maior a chance de se encontrar uma linha útil livre de interferências, quando a matriz fornecer um espectro rico em linhas.

Seleção das Linhas

Um exame da Figura 10-13 mostra que a maioria dos elementos tem várias linhas proeminentes que podem ser usadas para fins de identificação e determinação. Em muitas publicações[17] podem ser encontrados os dados de comprimento de onda, armazenados com três casas decimais, com informação apropriada sobre a intensidade para as linhas proeminentes de cerca de 70 elementos. Assim, uma linha adequada para a determinação de qualquer elemento pode ser facilmente encontrada. A seleção depende das considerações sobre quais outros elementos estão presentes na amostra, e se há qualquer probabilidade de superposição das linhas.

[17] Veja R. K. Winge, V. A. Fassel, V. J. Peterson, e M. A. Floyd, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: An Atlas of Spectral Information*. New York: Elsevier, 1985; P. W. J. M. Boumans, *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd.ed. Oxford: Pergamon, 1984; C. C. Wohlers, *ICP Information Newsletr.*, 1985, *10*, 601.

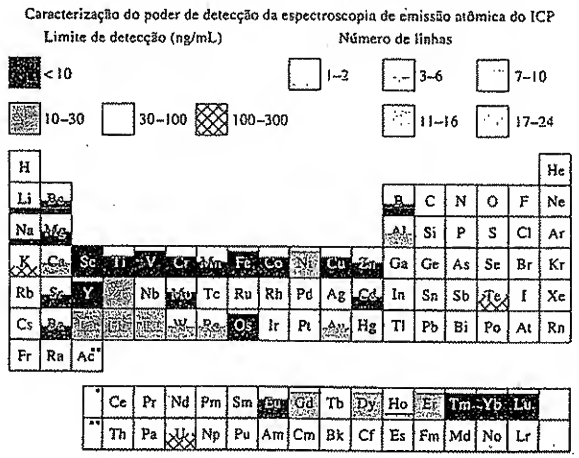


Figura 10-13 Tabela periódica caracterizando o poder de detecção e o número de linhas de emissão úteis do ICP pelo emprego de um nebulizador pneumático. O grau de sombreamento indica a faixa de limites de detecção para linhas úteis. A área sombreada indica o número de linhas úteis *(adaptado de* Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, *Part I, p. 143, P. W. J. M. Boumans, Ed. New York: Wiley, 1987; com permissão)*

Curvas de Calibração

As curvas de calibração para os espectrômetros de emissão por plasma muitas vezes consistem de uma voltagem ou corrente de saída de um transdutor, em função da concentração de um analito. Quando o intervalo de concentração é grande, são usados gráficos log-log. A Figura 10-14 mostra curvas de calibração típicas para traços de quatro elementos presentes em uma amostra de aço. Freqüentemente as curvas de calibração são lineares como as duas curvas centrais na figura. Entretanto, são encontrados desvios da linearidade quando grandes intervalos de concentração são cobertos (veja as duas linhas externas da Figura 10-14). A principal causa da não-linearidade é a auto-absorção na qual o sinal de saída é reduzido pela absorção pelos átomos não-excitados do meio. A auto-absorção torna-se evidente somente em altas concentrações do analito e provoca o desvio da curva de calibração na direção do eixo horizontal. Nenhum dos gráficos na Figura 10-14 exibe auto-absorção. A não-linearidade vem dos erros na correção pela radiação de fundo e das respostas não-lineares do sistema de detecção. A não-linearidade das curvas para o nióbio e o tálio em baixas concentrações é, provavelmente, conseqüência das correções erradas para a radiação de fundo. Observe que os desvios da linearidade distanciam os sinais do eixo das concentrações.

Um padrão interno é freqüentemente usado em espectrometria de emissão. Neste caso, o eixo vertical da curva de calibração é a razão, ou o logaritmo da razão, entre o sinal do detector para o analito e o sinal do detector para o padrão interno. A Figura 10-15 mostra as curvas de calibração para alguns elementos. Nesses experimentos, uma quantidade fixa de ítrio foi incorporada em todos os padrões, e a intensidade relativa da linha do analito em relação à linha do ítrio em 242,2 nm serve como o parâmetro analítico. Observe que as curvas são todas lineares e abrangem uma faixa de concentração próxima a três ordens de magnitude. Observe também que alguns desses dados foram obtidos pela introdução de quantidades variadas de analito e padrão interno em água pura. Os outros dados são para soluções que contêm concentrações relativamente altas de diferentes sais, demonstrando então a total ausência de interferência entre elementos.

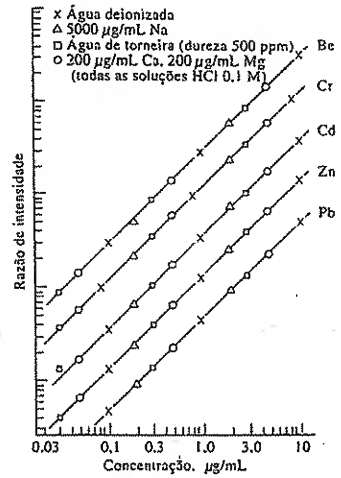


Figura 10-15 Curvas de calibração com uma fonte de plasma indutivamente acoplado. Aqui, uma linha de ítrio a 242,2 nm serve como padrão interno. Note a ausência de interferência entre elementos *(de V. A. Fassel,* Science, 1978, 202, *187; com permissão. Copyright 1978 by the American Association for the Advancement of Science)*

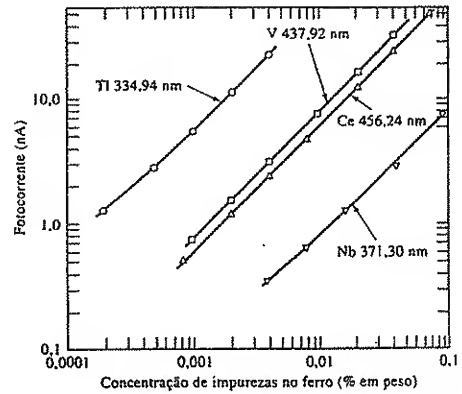


Figura 10-14 Curvas de calibração típicas *(de V. A. Fassel e R. N. Kniseley,* Anal. Chem., 1974, 46, *1117A; com permissão)*

Assim como para a espectroscopia de absorção atômica, um ou mais padrões devem ser empregados periodicamente para corrigir os efeitos de flutuações do instrumento. O aumento da precisão que resulta desse procedimento está ilustrado pelos dados contidos na Tabela 10-2. Observe também a melhoria da precisão quando altas concentrações do analito são medidas.[18]

Interferências

Como foi observado anteriormente, as interferências químicas e os efeitos da matriz são reduzidos de forma mais significativa nas fontes de plasma do que em outros atomizadores. Em baixas concentrações do analito, entretanto, a emissão de fundo, devido à recombinação dos íons argônio com

[18] Para discussões úteis sobre a precisão na espectrometria ICP, veja R. L. Watters Jr., *Amer. Lab.*, 1983, *15* (3), 16.

TABELA 10-2 Efeito da Freqüência de Padronização sobre a Precisão dos Dados de ICP *

Freqüência da Recalibração, hr	Desvios-padrão Relativos, % Concentração Múltipla acima do Limite de Detecção			
	10^1 a 10^2	10^2 a 10^3	10^3 a 10^4	10^4 a 10^5
0,5	3-7	1-3	1-2	1,5-2
2	5-10	2-6	1,5-2,5	2-3
8	8-15	3-10	3-7	4-8

*Dados extraídos de: R. M. Barnes, in *Applications of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy*, R. M. Barnes, Ed., p. 16. Philadelphia: The Franklin Institute Press, 1978; *com permissão*.

os elétrons, é suficientemente grande para requerer correções cuidadosas. Para os instrumentos de canal único, essa correção é convenientemente obtida pelas medidas em cada lado do pico. Muitos instrumentos multicanal estão equipados com elementos ópticos que permitem correções similares.

Como o espectro ICP para muitos elementos é muito rico em linhas, a possibilidade de interferências espectrais por superposição de linhas é real. A consideração desse tipo de erro requer o conhecimento de todos os componentes que possam estar presentes na amostra e um estudo cuidadoso das informações encontradas nos trabalhos de referência listados na nota de rodapé 16.

Limites de Detecção

Em geral, os limites de detecção com fonte de plasma indutivamente acoplado parecem comparáveis ou melhores que os de outros procedimentos espectroscópicos atômicos. A Tabela 10-3 compara esses limites para alguns métodos. Observe que mais elementos podem ser detectados ao nível de 10 partes por bilhão (ppb) ou menos, com a excitação por plasma, do que por outros métodos de emissão ou absorção.

10B ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO BASEADA EM FONTES DE ARCO E CENTELHA

As espectroscopias usando fontes de arco ou centelha foram os primeiros métodos instrumentais a serem largamente usados para análise. Nos anos 1920 essas técnicas, que começaram a substituir os métodos clássicos, volumétricos e gravimétricos para a análise elementar, estavam baseadas nos espectros de emissão e absorção dos elementos submetidos à excitação por arcos ou centelhas elétricas. Esses espectros permitiam a determinação qualitativa e quantitativa de elementos metálicos em diversos tipos de amostras, incluindo metais e ligas, solos, minerais e rochas.[19] As fontes de arco e centelha continuam apresentando uso considerável em análise qualitativa e semi-quantitativa, mas, quando dados quantitativos são necessários, têm sido em grande parte substituídas por métodos de plasma.

Nas fontes de arco e centelha, a excitação das amostras ocorre no espaço entre um par de eletrodos. A passagem da eletricidade dos eletrodos para o espaço entre eles fornece a energia necessária para atomizar a amostra e produzir átomos ou íons em estados eletrônicos excitados.

10B-1 Tipos de Amostras e Manuseio das Amostras

Atualmente, os métodos de fontes de arco ou centelha estão restritos à análise elementar de sólidos porque as amostras líquidas e gasosas são muito melhor manuseadas pelos métodos de emissão por plasma, discutidos nas seções anteriores.

[19] Para detalhes adicionais, veja R. D. Sacks, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd.ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, e I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, Chapter 6. New York: Wiley, 1981; P. W. J. M. Boumans in *Analytical Emission Spectroscopy*, Vol. I, Part I, E. L. Grove, Ed. New York: Marcel Dekker, 1972; J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 9. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

TABELA 10-3 Comparação dos Limites de Detecção para Vários Métodos Espectroscópicos Atômicos *

Método	Número de Elementos Detectados a Concentrações de				
	<1 ppb	1-10 ppb	11-100 ppb	101-500 ppb	>500 ppb
Emissão de plasma indutivamente acoplado	9	32	14	6	0
Emissão atômica em chama	4	12	19	6	19
Fluorescência atômica em chama	4	14	16	4	6
Absorção atômica em chama	1	14	25	3	14

* Os limites de detecção correspondem a um sinal que é duas vezes maior que o desvio-padrão do ruído de fundo. Dados retirados, com permissão, de V. A. Fassel e R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 1974, *46*(13), 1111A. Copyright 1974 American Chemical Society.

Metais

Se a amostra é um metal ou uma liga, um ou ambos os eletrodos podem ser formados pela amostra usinada, torneada ou moldados a partir do metal fundido. Idealmente o eletrodo deve ser moldado como uma haste cilíndrica, de um oitavo a um quarto de polegada de diâmetro e cônica em uma das pontas. Para algumas amostras, é mais conveniente empregar a superfície polida e plana de um pedaço grande do metal como um eletrodo e um cilindro de grafite com ponta cônica ou uma haste cilíndrica de metal como o outro. Independentemente da forma da amostra, deve ser tomado cuidado para evitar a contaminação da sua superfície enquanto esta estiver sendo moldada.

Sólidos Não-Metálicos

Para os materiais não-metálicos, a amostra é sempre suportada por um eletrodo cujo espectro de emissão não interfira com a análise. O carbono é o material ideal para o eletrodo para muitas aplicações. Pode ser obtido com alta pureza, é um bom condutor, tem boa resistência ao calor e pode ser facilmente moldado. Os fabricantes oferecem eletrodos de carbono em muitos tamanhos, tipos e formatos. Freqüentemente, um dos eletrodos é um cilindro com uma pequena cavidade escavada em uma das pontas, a amostra finamente dividida é então colocada nessa cavidade. O outro eletrodo é comumente um cilindro de carbono com uma ponta cônica ligeiramente arredondada. Aparentemente, essa configuração produz arcos ou centelhas mais estáveis e reprodutíveis. A Figura 10-16 ilustra algumas formas mais comuns dos eletrodos.

Outro método comum para a atomização de amostras pulverizadas baseia-se em transformar a amostra em *briquete* ou *pellet*. Neste caso, a amostra finamente dividida é misturada com uma quantidade relativamente grande de grafite em pó, cobre ou outra substância condutora e comprimível. A mistura resultante é então comprimida a alta pressão na forma de um eletrodo.

10B-2 Instrumentos para Espectroscopia usando Fontes de Arco e Centelha

Por causa da sua instabilidade, é necessário integrar o sinal de emissão das fontes de arco ou centelha por pelo menos 20 s e, muitas vezes, por um minuto ou mais, de forma a obter dados analíticos reprodutíveis. Esse requisito faz o uso dos espectrômetros seqüenciais, como os descritos na Seção 10A-3, impraticável para muitas aplicações e dita a necessidade do uso de um instrumento multicanal simultâneo. Dois tipos de instrumentos multicanal têm sido aplicados na espectroscopia de arco e centelha: (1) espectrógrafos, que serão considerados brevemente na próxima seção, e (2) espectrômetros multicanal, que foram descritos na Seção 10A-3.

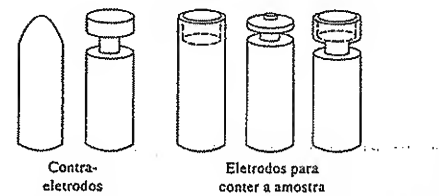


Figura 10-16 Algumas formas típicas dos eletrodos de grafite. Os pescoços são mais finos para reduzir a condutividade térmica.

Espectrógrafos

A partir dos anos 1930, a maior parte dos laboratórios industriais do mundo adotou a espectroscopia de emissão por arco ou faísca para a análise elementar de matéria-prima, produtos intermediários e finais. Nos primórdios, o único instrumento disponível para esse tipo de análise era o espectrógrafo, no qual a detecção e o armazenamento da radiação dispersada era efetuada por filmes fotográficos ou placas localizados no plano ou curva focal de um monocromador.

A Figura 10-17 mostra um esquema de um espectrógrafo típico, que emprega uma rede côncava para dispersar a radiação proveniente da fonte. Geralmente, são feitas adaptações que permitem o movimento vertical da placa fotográfica ou do porta-filme (a câmara) de forma que vários espectros podem ser registrados sucessivamente (veja as Figuras 10-18a, b e c).

Uma emulsão fotográfica pode servir como um sistema de detecção para registrar, amplificar e integrar a emissão de uma linha espectral. Quando um fóton de radiação é absorvido por uma partícula de um haleto de prata da emulsão, a energia radiante é convertida em uma imagem latente. O tratamento da emulsão, com um agente redutor, resulta na formação de uma grande quantidade de átomos de prata para cada fóton absorvido. Esse processo é um exemplo de amplificação química. O número de partículas, e portanto o grau de escurecimento em uma região exposta sobre a emulsão, é função da intensidade da radiação que atinge a região, integrada em função do tempo de exposição.

A maior desvantagem do espectrógrafo é o tempo requerido para registrar e analisar um espectro. Essas operações envolvem a exposição da placa fotográfica ou filme enquanto as amostras e os padrões estão sendo excitados, a remoção da emulsão para um quarto escuro, onde ocorrem a revelação, fixação, lavagem e secagem, e, depois disso, o exame da placa ou do filme em um comparador que vai permitir a identificação das linhas. Esse processo consome horas do tempo do operador. Se uma análise quantitativa for necessária, será gasto um tempo maior, porque deve ser estabelecida a relação entre a intensidade relativa da radiação que atingiu uma dada região da emulsão e o seu grau de escurecimento. Esse processo, chamado *calibração da placa*, deve ser feito regularmente porque a inclinação e o intercepto da curva de calibração variam de um banho de emulsão para outro, bem como com as condições usadas para a revelação. A curva de calibração também depende do com-

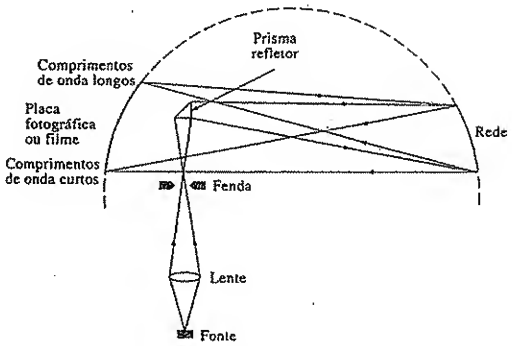


Figura 10-17 Um espectrômetro de rede com a montagem de Eagle.

primento de onda, de forma que muitas regiões da placa ou filme devem ser calibradas.

Espectrômetros Fotoelétricos Multicanal

Instrumentos Fotomultiplicadores Multicanal. Nas indústrias de metais, existe sempre a pressão pela necessidade da determinação de um grande número de elementos metálicos em amostras de forma rápida o suficiente para que a composição do metal fundido possa ser ajustada antes de processar sua solidificação. Essa necessidade, e outras nas quais a velocidade é necessária, levou, nos anos 1930, ao desenvolvimento e à difusão do uso de policromadores fotoelétricos, tais como o mostrado na Figura 10-8. Esses instrumentos são grandes e, muitas vezes, não-versáteis porque a troca de posição das fendas e fotomultiplicadoras para determinar um conjunto diferente de elementos consome muito tempo e, em alguns instrumentos, não é possível de ser feita no laboratório do usuário. Por outro lado, uma vez que um instrumento desse tipo seja calibrado, é capaz de determinar, em poucos minutos, 20 ou mais elementos com precisão razoável. Assim, o uso desses equipamentos está geralmente limitado a situações nas quais existe a demanda por grande número de análises de rotina em amostras similares. Nas indústrias de metais, as fontes de arco e centelha são geralmente empregadas para a excitação das amostras e fornecem resultados notavelmente precisos e exatos, com desvios-padrão relativos de poucas partes por cento ou mesmo menores.

Instrumentos Multicanal Baseados em Dispositivos de Transferência de Carga. Somente recentemente apareceram no mercado espectrômetros que oferecem a versatilidade dos espectrógrafos com registro fotográfico e a velocidade e precisão dos espectrômetros equipados com muitas fotomultiplicadoras. São os instrumentos multicanal que empregam transdutores de transferência de carga, como os ilustrados na Figura 10-9 e 10-11. Esses instrumentos foram projetados originalmente para o trabalho com fontes de plasma, mas agora estão sendo aplicados aos de fontes de arco e centelha.

10B-3 Espectroscopia de Emissão com Fontes de Arco

A fonte de arco usual para uma análise espectroquímica é formada por um par de eletrodos de grafite ou metal, espaçados por uns poucos milímetros. O arco é iniciado por uma faísca de baixa corrente e provoca a formação momentânea de íons para a condução elétrica no espaço entre os eletrodos; uma vez que se feche o arco, a ionização térmica mantém a corrente. Alternativamente, o arco pode ser iniciado pela junção dos eletrodos para fornecer o calor de ionização, os eletrodos são então separados até a distância desejada.

Em um arco típico, são usados intervalos de corrente de 1 a 30 A. Uma fonte cc usualmente tem um circuito aberto de voltagem de cerca de 200 V, as fontes de arco ca operam em um intervalo de alta voltagem de 2.200 a 4.400 V ou a um intervalo mais baixo de 100 a 400 V. Em ambos os tipos, o arco se extingue no final de cada meio ciclo. Com o tipo de alta voltagem, o arco se reignifica espontaneamente; com o arco de baixa voltagem, a reignição é conseguida pela descarga de uma centelha de corrente baixa.

Características das Fontes de Arco

A eletricidade é transportada em um arco pelo movimento dos elétrons e íons formados pela ionização térmica; a alta temperatura que se desenvolve é resultado da resistência a este movimento causada pelos cátions, no espaço do arco. Então, a temperatura do arco depende da composição do plasma, que por sua vez depende da velocidade de formação das partículas atômicas da amostra e dos eletrodos. Normalmente a temperatura do plasma é de 4.000 a 5.000 K.

Os espectros produzidos por um arco típico são ricos em linhas intensas para os átomos e contém um número menor de linhas para espécies iônicas. Observe que, nos conjuntos de dados para as linhas espectrais, os comprimentos de onda são sempre seguidos de I, II e III para indicar a fonte da linha como sendo, respectivamente, do átomo neutro, do íon monovalente e do íon divalente.

Bandas Espectrais de Cianogênio. Quando um eletrodo de carbono ou grafite é submetido ao arco no ar, aparecem bandas intensas devido à presença de radicais cianogênio (CN), principalmente na região entre 350 a 420 nm, que tornam grande parte dessa região inútil para a análise elementar. Infelizmente, muitos elementos têm suas linhas mais sensíveis nesta região. Para prevenir ou minimizar essa interferência, a excitação por arco é normalmente feita em atmosfera controlada de gases, dióxido de carbono, hélio ou argônio. Entretanto, as bandas de emissão do CN não são completamente eliminadas sob essas condições, a menos que os eletrodos sejam aquecidos sob condições de vácuo para retirar o nitrogênio adsorvido.

Velocidades de Emissão. Foi mostrado experimentalmente que as velocidades com que as várias espécies são volatilizadas e excitadas diferem largamente. Os espectros de algumas espécies aparecem mais cedo e então desaparecem enquanto a amostra é consumida; os espectros para as outras espécies encontram suas intensidades máximas em um tempo posterior. Assim, é necessário integrar os sinais de emissão por um tempo da ordem de um minuto ou mais. Para amostras pulverizadas, o sinal das linhas dos diferentes elementos usualmente crescem rapidamente durante esse período, e então decrescem para zero enquanto as várias espécies são removidas por vaporização. Por causa desse tipo de comportamento, as amostras pulverizadas são sempre "queimadas" até serem completamente consumidas, os sinais de saída integrados servem então como variáveis analíticas.

Aplicações das Fontes de Arco

As fontes de arco são particularmente úteis para as análises qualitativas e semiquantitativas de amostras não-metálicas, tais como solos, materiais de plantas, rochas e minerais. Normalmente, os tempos de excitação e as correntes de arco são ajustados para que ocorra completa volatilização da amostra; são comuns correntes de 5 a 30 A por 20 a 200 s. De modo geral, 2 a 50 mg de amostra na forma de pó, pequenos pedaços, grãos ou limalha, misturadas com uma massa definida de grafite, são empacotadas na cavidade dos eletrodos de grafite. Normalmente, o eletrodo que contém a amostra é o ânodo com um segundo contra-eletrodo de grafite servindo de cátodo.

Para as análises qualitativas e semiquantitativas de amostras não-rotineiras, o registro fotográfico ainda é comumente empregado. Muitos espectros podem ser obtidos em uma única placa pelo reposicionamento vertical da câmara após cada excitação. Usualmente, um ou mais espectros de arco do ferro são também registrados para alinhar a placa, ou o filme, com a placa-guia que mostra a localização das linhas características.

A Figura 10-18 mostra uma parte de um conjunto de espectros de arco, projetados junto a um espectro-guia em um densitômetro comparador. A região de comprimentos de onda sob exame estende-se aproximadamente de 3.170 a 3.310 Å. Os três espectros mais acima são de uma amostra,

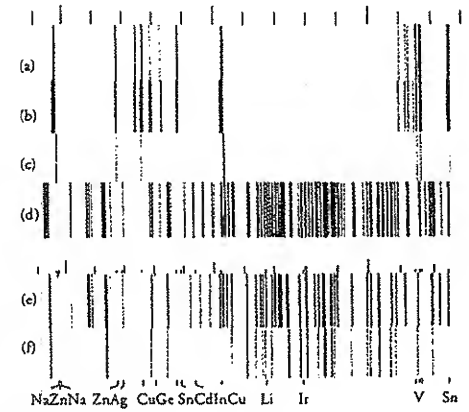


Figura 10-18 Espectros projetados por um densitômetro comparador. (a), (b) e (c) espectros de uma amostra em três exposições diferentes; (d) espectro do ferro na placa da amostra; (e) e (f) espectros do ferro na placa-guia.

obtidos com três exposições diferentes. O quarto espectro é o de um eletrodo de ferro, obtido imediatamente após as três exposições da amostra. Os dois espectros de baixo são os espectros do ferro na placa-guia. Depois do alinhamento das linhas de ferro na placa-guia com as linhas correspondentes na placa das amostras, a identificação dos elementos pode ser feita. Normalmente, a identificação positiva de um elemento requer a concordância entre várias linhas. Observe que as linhas moderadamente intensas em torno de 3.174 e 3.261 Å sugerem que a amostra contém estanho, cobre e zinco, e talvez o vanádio também esteja presente em quantidades significativas. Essas conclusões, entretanto, necessitam de confirmação por observações em outros comprimentos de onda.

Numerosos métodos espectrográficos de arco semiquantitativos fornecem dados confiáveis de concentração dentro de 30 a 200% da quantidade real de um elemento presente na amostra.[20] Esses métodos são úteis quando a preparação de bons padrões não é economicamente viável. Muitos desses procedimentos estão baseados na vaporização total no arco de uma quantidade medida (1 a 10 mg) de amostra. O conhecimento das quantidades mínimas de um elemento necessárias para causar o aparecimento de cada uma das séries de linhas permite que as concentrações sejam estimadas. Em outros métodos, o escurecimento das linhas dos elementos pode ser medido e comparado com as

[20] Para uma descrição mais completa de alguns aspectos dos procedimentos semiquantitativos, veja C. E. Harvey, *Spectrochemical Procedures*, Chapter 7. Glendale, CA: Applied Research Laboratories, 1950; T. Torok, J. Mika, e E. Gegus, *Emission Spectrochemical Analysis*, p. 284-308. New York: Crane Russak, 1978.

linhas de um material adicionado à matriz ou com a emissão de fundo.

A excitação por arco também é usada em análise quantitativa. A precisão possível de ser obtida com arco, entretanto, geralmente é mais pobre que a obtida com centelha e muito mais pobre que aquela obtida com plasma ou chama. Além disso, as intensidades de emissão de uma amostra sólida são dependentes da própria amostra. Como conseqüência, para resultados satisfatórios, a concordância da matriz da amostra com aquela dos padrões é normalmente necessária. Para compensar parcialmente esse problema, o método do padrão interno sempre é empregado.

10B-4 Fontes de Centelha e Espectros de Centelha

Uma variedade de circuitos foram desenvolvidos para produzir centelhas de alta voltagem para espectroscopia por emissão. Foi estabelecido que uma centelha intermitente que sempre se propaga na mesma direção fornece alta precisão e diminui a deriva da emissão de radiação. Por essa razão, a linha de voltagem ca é sempre retificada antes de ser amplificada para 10 a 50 kV.em uma bobina. Um circuito de estado sólido é usado para controlar tanto a freqüência como a duração de uma centelha. Normalmente, ocorrem quatro descargas de centelha a cada meio ciclo de uma linha de corrente de 60 Hz.

A corrente *média* associada a uma faísca de alta voltagem normalmente é muito menor que a de um arco típico, estando na ordem de poucos décimos de um ampère. Por outro lado, durante a fase inicial da descarga, a corrente *instantânea* pode exceder 1.000 A. Aqui, a eletricidade é transportada por um feixe estreito que envolve apenas uma fração minúscula do espaço total da abertura de centelhamento. A temperatura nesse feixe é estimada como sendo maior que 40.000 K. Assim, enquanto a temperatura média da fonte de centelha é muito menor que a de um arco, a *energia* no pequeno volume do feixe pode ser muitas vezes maior. Em conseqüência, os espectros iônicos são mais intensos quando produzidos com faísca de alta voltagem do que com arco. De fato, as linhas emitidas pelos íons são freqüentemente denominadas pelos espectroscopistas de "linhas de centelha".

Aplicações da Espectroscopia de Fonte de Centelha[21]

A análise quantitativa por centelha demanda um controle preciso das muitas variáveis envolvidas na preparação e excitação da amostra, e também, no caso dos espectógrafos, do processamento do filme. Soma-se a isso o fato de as medidas quantitativas requererem um conjunto de padrões cuidadosamente preparados para a calibração. Esses padrões devem aproximar-se o mais possível da composição e das propriedades físicas das amostras a serem analisadas. Geralmente, as análises por fonte de centelha estão baseadas na razão entre a intensidade das linhas do analito e as intensidades das linhas de um padrão interno (normalmente uma linha do constituinte principal da amostra). Sob condições ideais, desvios-padrão relativos de poucas partes por cento podem ser obtidos em medidas espectrais de centelha.

Atualmente, o uso mais comum da espectroscopia de emissão com fonte de centelha está na identificação e análise de metais e outros materiais condutores. Quando se deseja evitar a dissolução das amostras, por demanda de tempo, seu uso é o preferido, em vez dos métodos de plasma. A detecção mais comum é feita com policromadores equipados com fotomultiplicadoras. Atualmente, muitos instrumentos modernos multicanal estão equipados com fontes intercambiáveis que permitem a excitação por plasmas, arcos, centelhas, descarga luminosa e *lasers*.

Um uso importante do espectrômetro de fonte de centelha (e em menor extensão, de fonte de arco) é encontrado em fundições e revendedores de metais, depósitos de resíduos e instalações metalúrgicas. Os instrumentos para essas aplicações são sempre móveis e equipados com uma pistola de arco ou centelha portátil, de forma que o operador possa tocar a superfície do metal para provocar a excitação. Tal equipamento é usado para a identificação rápida dos tipos de ligas e para a análise do metal antes da fundição. Um desses instrumentos é pequeno (~30 × 20 × 10 polegadas) e leve o suficiente (25 kg) para ser carregado pelo operador de um lugar para outro. Esse instrumento foi projetado para identificar até 14 componentes e para selecionar e classificar aços.

10C OUTRAS FONTES PARA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA

Nesta seção, consideraremos três outras fontes de emissão que têm menor uso que as fontes de plasma, arco e centelha que consideramos até agora.

10C-1 Fontes de Emissão por Chama

Por muitos anos, as chamas foram empregadas para excitar os espectros de emissão para vários elementos, e os espectrômetros de absorção mais modernos podem ser prontamente adaptados para trabalhar com emissão por chama. As chamas não são, entretanto, largamente utilizadas, porque os métodos de absorção fornecem resultados tão bons ou melhores em termos de precisão, conveniência e limites de detecção para a determinação de um elemento. Na análise multielementar, as fontes de plasma são muito superiores às de chamas na maioria dos casos. Por essas razões, a espectrometria de emissão por chama atualmente encontra pouco uso, exceto para a determinação de metais alcalinos e ocasionalmente cálcio. Esses elementos são excitados em chamas de temperaturas relativamente baixas, fornecendo espectros que são extremamente simples e livres de interferências de outras espécies metálicas. Os espectros dos metais alcalinos, em geral, consistem de relativamente poucas linhas intensas, muitas das quais estão na região do visível e são adequadas para as medidas quantitativas de emissão.

Devido à simplicidade espectral, nas determinações de rotina dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, é suficiente o uso de fotômetros simples de filtro. Chamas de baixa temperatura são usadas para eliminar a excitação da maioria dos outros metais. Assim, como os espectros são simples, filtros de interferência podem ser usados para isolar a linha de emissão desejada.

Muitos fabricantes de instrumentos fornecem fotômetros de chama projetados especificamente para a determinação de sódio, potássio e algumas vezes cálcio em soro sanguíneo, urina e outros fluidos biológicos. Um instrumento típico para a determinação de sódio e potássio é um dispositivo de três canais, tal como o mostrado na Figura 10-19. Dois dos canais transmitem uma linha do sódio e uma linha do potássio, respectivamente, o terceiro é para a radiação do lítio, um elemento que é introduzido em uma quantidade predeterminada em todas as amostras e padrões e atua como padrão interno. Para amostras que contém lítio, o terceiro canal pode ser usado para estimar a quantidade desse elemento; nesse caso, o parâmetro analítico é a intensidade relativa das linhas, em vez da razão entre as intensidades.

No instrumento mostrado na Figura 10-19, a radiação da chama é dividida em três feixes de potências aproximadamente iguais. Cada feixe passa por um sistema fotométrico separado que consiste em um filtro de interferência, que transmite uma linha de emissão de um dos elementos enquanto absorve aquelas emitidas pelos outros dois, um fototubo, e um amplificador. Então são registradas as razões das saídas dos transdutores do sódio e do lítio, e dos transdutores do potássio e do lítio. Muitos analisadores clínicos estão munidos de um sistema de diluição automático, de forma que as amostras e os padrões sejam diluídos de forma idêntica com a solução do padrão interno de lítio. Um branco contendo somente o padrão de lítio é usado periodicamente para zerar o instrumento. Freqüentemente, um ou dois pontos de calibração são ajustados periodicamente após a análise de um certo número de amostras. Os instrumentos automáticos desse tipo podem processar cerca de 100 amostras por hora.

10C-2 Fontes de Descarga Luminosa

Os atomizadores de descarga luminosa descritos na Seção 8C-2 mostram-se úteis na excitação de espectro de emissão de metais, ligas e outros materiais sólidos. Muitos fabricantes de instrumentos oferecem fontes de descarga luminosa para este propósito.

10C-3 Fontes de Microssondas a Laser

Quando um pulso de *laser* intenso é focalizado sobre um ponto de 5 a 50 μm da superfície de uma amostra, uma pequena quantidade do sólido é vaporizada independentemente de ela ser ou não condutora. A nuvem resultante é constituída de átomos, íons e moléculas. Na microssonda, o conteúdo da nuvem é excitado por uma centelha entre um par de pequenos eletrodos localizados imediatamente acima da superfície da amostra. A radiação resultante é então focalizada em um sistema de detecção/monocromador apropriado. Com esse tipo de fonte, torna-se possível determinar a composição elementar em traços de uma única célula de sangue e de minúsculas áreas de inclusão em ligas.

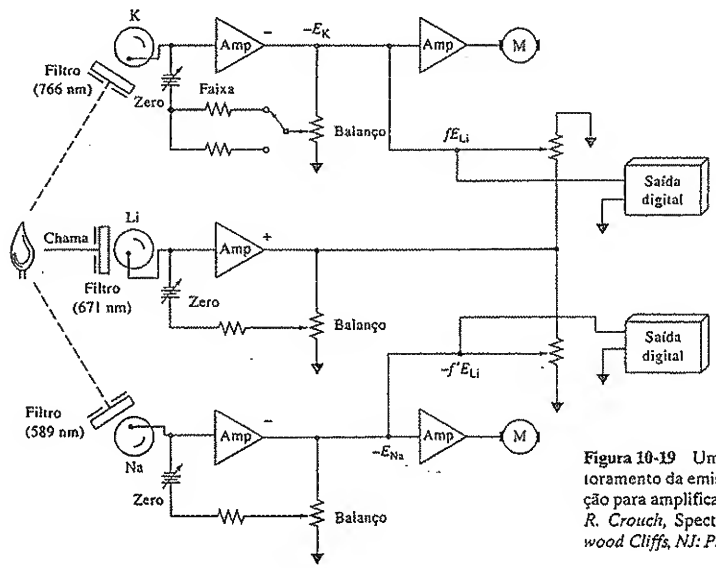


Figura 10-19 Um fotômetro de três canais para monitoramento da emissão por K, Li e Na. Amp é a abreviação para amplificador operacional *(de J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch,* Spectrochemical Analysis, *p. 254. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988; com permissão)*

[21] Veja J. P. Walters, *Science*, 1977, *198*, 787.

10D QUESTÕES E PROBLEMAS

10-1 O que é um padrão interno e por que este é usado?

10-2 Por que os métodos de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado são mais apropriados para análise multielementar do que os métodos de absorção atômica em chama?

10-3 Por que as linhas dos íons predominam no espectro de centelha, e as linhas dos átomos nos espectros de arco e de plasma indutivamente acoplado?

10-4 Calcule a dispersão linear recíproca teórica em uma rede echelle com distância focal de 0,75 m, com densidade de ranhuras de 100 ranhuras/mm, em um ângulo de difração de 63°26', quando a ordem de difração é (a) 20 e (b) 100.

10-5 Por que se aplica, às fontes de arco, um fluxo de um gás inerte?

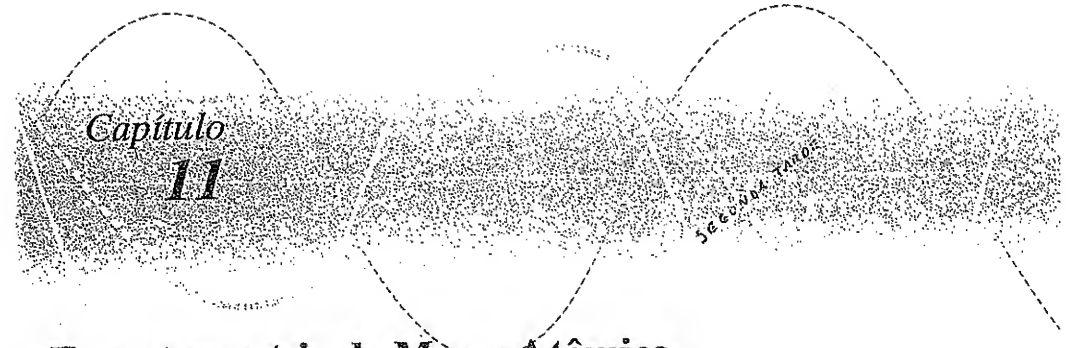
10-6 Descreva três formas de introduzir uma amostra em uma tocha ICP.

10-7 Quais são as vantagens e desvantagens relativas das tochas de ICP e das tochas cc de argônio?

10-8 Por que há menos interferências de ionização na espectroscopia ICP do que na de emissão por chama?

10-9 Cite algumas vantagens das fontes de plasma quando comparadas às fontes de chama na espectroscopia de emissão.

10-10 Por que os métodos de padrão interno são freqüentemente empregados na espectrometria de emissão por plasma?



Capítulo **11**

Espectrometria de Massa Atômica

A espectrometria de massa atômica é uma ferramenta versátil e largamente usada na identificação dos elementos presentes em amostras e na determinação de suas concentrações.[1] *Quase todos os elementos da tabela periódica podem ser determinados por espectrometria de massa.*

A espectrometria de massa atômica oferece muitas vantagens sobre os métodos de espectrometria óptica que já consideramos, até aqui, incluindo (1) limites de detecção, que para muitos elementos são três ordens de magnitude melhor que nos métodos ópticos; (2) espectros consideravelmente simples, que são normalmente únicos e quase sempre de fácil interpretação; e (3) possibilidade de medir razões isotópicas atômicas. As desvantagens incluem: (1) custo dos instrumentos, que são cerca de duas a três vezes maiores que o dos instrumentos ópticos; (2) deriva do instrumento, que pode ser maior que 5 a 10 % por hora; e (3) alguns tipos de efeitos de interferência que serão discutidos posteriormente.

11A ALGUNS ASPECTOS GERAIS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA

Uma análise por espectrometria de massa atômica envolve as seguintes etapas: (1) atomização, (2) conversão de uma fração substancial dos átomos formados na etapa 1 em um feixe de íons (normalmente íons com carga unitária positiva), (3) separação dos íons formados na etapa 2, com base na razão massa-carga (m/z), onde m é a massa do íon em unidades de massa atômica e z é sua carga, e (4) contagem do número de íons de cada tipo ou medida da corrente iônica produzida quando os íons da amostra atingem um transdutor adequado. Como a maioria dos íons formada na etapa 2 é de carga unitária, m/z é normalmente a massa do íon. As etapas 1 e 2 envolvem as mesmas técnicas que foram discutidas na Seção 8C para a espectroscopia óptica. As etapas 3 e 4 são realizadas com o espectrômetro de massa.

11A-1 Pesos Atômicos em Espectrometria de Massa

Inicialmente, vale a pena salientar que os pesos atômicos na literatura sobre espectrometria de massa, e neste capítulo, diferem dos usados na maioria das subdisciplinas da química analítica porque a espectrometria de massa discrimina entre as massas dos isótopos, enquanto que outros instrumentos analíticos geralmente não o fazem. Iremos, então, rever rapidamente alguns termos relacionados com pesos atômicos e moleculares.

Os pesos atômicos e moleculares são em geral expressos em *unidades de massa atômica* (μ), ou *daltons* (Da). A unidade de massa atômica ou dalton está baseada em uma escala relativa na qual a referência é o isótopo ^{12}C do carbono, para o qual é estabelecida a massa de exatamente 12 μ. Então, a unidade μ, *ou Da, é definida como 1/12 da massa de um átomo neutro de* ^{12}C. Essa definição faz com que 1 μ, ou 1 Da, do carbono seja igual a

$$\begin{aligned} 1\,\mu &= 1\ \text{Da} \\ &= \frac{1}{12}\left(\frac{12\ \text{g}\ ^{12}\text{C / mol}\ ^{12}\text{C}}{6{,}0221\times10^{23}\ \text{átomos}\ ^{12}\text{C / mol}\ ^{12}\text{C}}\right) \\ &= 1{,}66054\times10^{-24}\ \text{g / átomo}\ ^{12}\text{C} \\ &= 1{,}66054\times10^{-27}\ \text{Kg / átomo}\ ^{12}\text{C} \end{aligned}$$

[1] Para uma referência geral sobre espectrometria de massa, veja *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbels, e R. Van Grieken, Eds. New York: Wiley, 1988.

O peso atômico de um isótopo como o $^{35}_{17}Cl$, está então relacionado ao da referência, o átomo $^{12}_{6}C$, pela comparação das massas dos dois isótopos. Essa comparação revela que o isótopo do cloro-35 tem massa 2,91407 vezes maior que a massa do isótopo do carbono. Assim, a massa atômica do isótopo de cloro é

$$\text{massa atômica } ^{35}_{17}Cl = 12{,}0000 \text{ Da} \times 2{,}91407 = 34{,}9688 \text{ Da}$$

Como 1 mol de $^{12}_{6}C$ pesa 12,0000 g, o peso atômico do $^{35}_{17}Cl$ é igual a 34,9688 g/mol.[2]

Na espectrometria de massa, em contraste com a maioria dos tipos de química, quase sempre estamos interessados na *massa exata m* de um isótopo particular de um elemento, ou na massa exata de compostos contendo um conjunto particular de isótopos. Então, podemos distinguir entre as massas de compostos como

$$^{12}C^{1}H_4 \quad m = 12{,}000 \times 1 + 1{,}007825 \times 4 = 16{,}031 \text{ Da}$$

$$^{13}C^{1}H_4 \quad m = 13{,}00335 \times 1 + 1{,}007825 \times 4 = 17{,}035 \text{ Da}$$

$$^{12}C^{1}H_3{}^{2}H_1 \quad m = 12{,}000 \times 1 + 1{,}007825 \times 3 + 2{,}0140 \times 1 = 17{,}037 \text{ Da}$$

Em geral, nos cálculos referentes aos dados de espectrometria de massa, as massas exatas são obtidas com três ou quatro algarismos à direita da vírgula, porque a alta resolução dos espectrômetros de massa realiza medidas com este nível de precisão.

Em outros contextos, podemos usar o termo *massa nominal*, que implica na precisão na parte inteira do número nas medidas de massa. Assim, a massa nominal dos três isômeros já citados são 16, 17 e 17 Da, respectivamente.

O *peso atômico químico* ou *peso atômico médio (A)* de um elemento na natureza é dado pela equação

$$A = A_1P_1 + A_2P_2 + \text{L } A_nP_a \sum_{i=1}^{n} A_nP_n$$

onde $A_1, A_2, \cdots A_n$ são as massas atômicas em daltons dos n isótopos do elemento e $p_1, p_2, \cdots p_n$ são as frações de abundância desses isótopos na natureza. O peso atômico químico é, sem dúvida, o tipo de peso que interessa aos químicos para a maioria de seus trabalhos. O *peso molecular médio*, ou *químico*, de um composto é então a soma dos pesos atômicos químicos dos átomos mostrados na fórmula do composto. Assim, o peso molecular químico do CH_4 é 12,01115 + 4 × 1,00797 = 16,0434 Da.

[2] Uma lista dos isótopos de todos os elementos e suas massas atômicas pode ser encontrada em muitos manuais, tais como *Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd. ed., pp. 11-28 a 11-132. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992-1993.

11A-2 Razão Massa-Carga

Outro termo usado neste capítulo é a *razão massa-carga* de um íon atômico ou molecular. Esse termo é obtido pela divisão da massa atômica ou molecular m de um íon pelo número de cargas z que o íon possui. Então, para o $^{12}C^{1}H_4^{+}$, m/z = 16,035/1 = 16,035. Para $^{13}C^{1}H_4^{2+}$, m/z = 17,035/2 = 8,518. Como na espectrometria de massa a maioria dos íons tem carga unitária, a relação massa-carga quase sempre é abreviada pelo termo mais conveniente *massa*. Falando estritamente, essa abreviação não está correta, mas é largamente utilizada na literatura de espectrometria de massa.

11A-3 Tipos de Espectrometria de Massa Atômica

A Tabela 11-1 lista os mais importantes tipos de espectrometria de massa atômica. Historicamente, a espectrometria de massa por ionização térmica e a espectrometria de massa por fonte de centelha foram os primeiros métodos espectrométricos de massa desenvolvidos para análise elementar qualitativa e quantitativa, e esses procedimentos continuam a ter aplicação, embora tenham sido sobrepujados por outros métodos listados da Tabela 11-1, particularmente pela espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado. Observe que os três primeiros da tabela são *métodos hifenados*, porque são uma combinação de duas técnicas instrumentais, que produzem resultados analíticos que são superiores, de algum modo, aos resultados de qualquer um dos métodos individuais originais. Vamos encontrar inúmeros métodos hifenados ao longo deste livro.

Antes de examinarmos os diferentes métodos para atomização e ionização encontrados na tabela, precisamos descrever brevemente como a espectroscopia de massa é usada para separar e medir as espécies iônicas.

11B ESPECTRÔMETROS DE MASSA

Um espectrômetro de massa é um instrumento que separa rapidamente íons em movimento, com base em suas razões massa-carga, m/z. A maioria dos íons que discutiremos tem carga unitária de forma que essa razão é diretamente igual à massa do íon. Vários tipos de espectrômetros de massa estão disponíveis atualmente no mercado. Neste capítulo, descreveremos os três tipos mais utilizados: o *espectrômetro de massa quadripolar*, o *espectrômetro de massa de tempo de vôo*, e o *espectrômetro de massa de dupla focalização*. Outros tipos de espectrômetros de massa são considerados no Capítulo 20, que é dedicado à espectrometria de massa molecular. A última coluna da Tabela 11-1 indica onde cada um dos três tipos de espectrometria de massa atômica é mais comumente empregado.

O diagrama de blocos na Figura 11-1 mostra os principais componentes de todos os tipos de espectrômetro de massa. O propósito do sistema de injeção é introduzir uma micro-quantidade de amostra na fonte de íons onde os componentes da amostra são convertidos em íons gasosos pelo bombardeamento com elétrons, fótons, íons ou moléculas.

TABELA 11-1 Tipos de Espectrometria de Massa Atômica

Nome (inglês/português)	Acrônimo(inglês)	Fontes de Íons Atômicos	Analisador de Massa Típico
Inductively coupled plasma Plasma indutivamente acoplado	ICPMS	Plasma de argônio em alta temperatura	Quadripolar
Direct current plasma Plasma de corrente contínua	DCPMS	Plasma de argônio em alta temperatura	Quadripolar
Microwave-induced plasma Plasma induzido por microondas	MIPMS	Plasma de argônio em alta temperatura	Quadripolar
Spark source Fonte de centelha	SSMS	Centelha elétrica de radiofreqüência	Dupla focalização
Thermal ionization Ionização térmica	TIMS	Plasma aquecido eletricamente	Dupla focalização
Glow discharge Descarga luminosa	GDMS	Plasma de descarga luminosa	Dupla focalização
Laser microprobe Microssonda de laser	LMMS	Feixe de *laser* focalizado	Tempo de vôo
Secondary ion Íons secundários	SIMS	Bombardeamento por íons acelerados	Dupla focalização

Alternativamente, a ionização é obtida por energia elétrica ou térmica. A saída da fonte de íons é um feixe de íons gasosos positivos (o mais comum) ou negativos que são então acelerados para dentro do analisador de massa.

A função do analisador de massa é análoga à do monocromador em um espectrômetro óptico. No primeiro, a dispersão está baseada na razão massa-carga dos íons do analito em vez de nos comprimentos de onda dos fótons, como no segundo.

Em comum com um espectrômetro óptico, o espectrômetro de massa contém um transdutor que converte o feixe de íons para um sinal elétrico que pode ser então processado, armazenado na memória de um computador e visualizado ou registrado de diferentes formas. Diferentemente da maioria dos espectrômetros ópticos, os espectrômetros de massa requerem um sistema de vácuo elaborado para manter a pressão baixa em todos os componentes, exceto no processador e no dispositivo de saída.

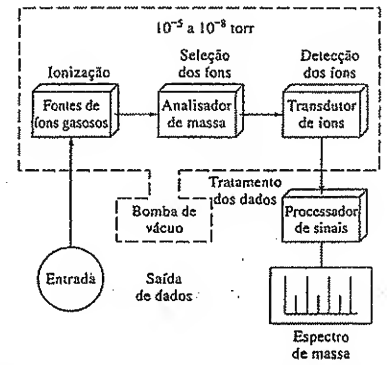


Figura 11-1 Componentes de um espectrômetro de massa.

Nas seções seguintes, primeiramente descreveremos os vários sistemas transdutores que são usados nos espectrômetros de massa. A seguir, serão feitas considerações sobre os três tipos de analisadores de massa que são usados em espectrômetros de massa atômica. A Seção 11C contém material sobre as diferentes e mais comuns fontes de íons.

11B-1 Transdutores para Espectrometria de Massa

Vários tipos de transdutores estão disponíveis comercialmente para uso em espectrometria de massa. O multiplicador de elétrons é o transdutor mais utilizado em experimentos de rotina.

Multiplicadores de Elétrons

A Figura 11-2a mostra um esquema de um multiplicador de elétrons de dinodo discreto projetado para a detecção de íons positivos. Esse transdutor é muito parecido com um transdutor de uma fotomultiplicadora para ultravioleta/visível, com cada dinodo sendo submetido a uma voltagem sucessivamente mais alta. O cátodo e os vários dinodos têm superfícies de Cu/Be a partir das quais os elétrons são expelidos quando são atingidos por íons ou elétrons mais energéticos. Os multiplicadores de elétrons disponíveis fornecem geralmente um ganho de corrente de 10^7 e têm até 20 dinodos.

A Figura 11-2b mostra um multiplicador de elétrons de dinodo contínuo, que é um dispositivo feito de vidro, em forma de trompa, intensamente dopado com chumbo. Um potencial de 1,8 a 2 kV é aplicado ao longo do transdutor. Os íons que atingem a superfície próxima da abertura eje-

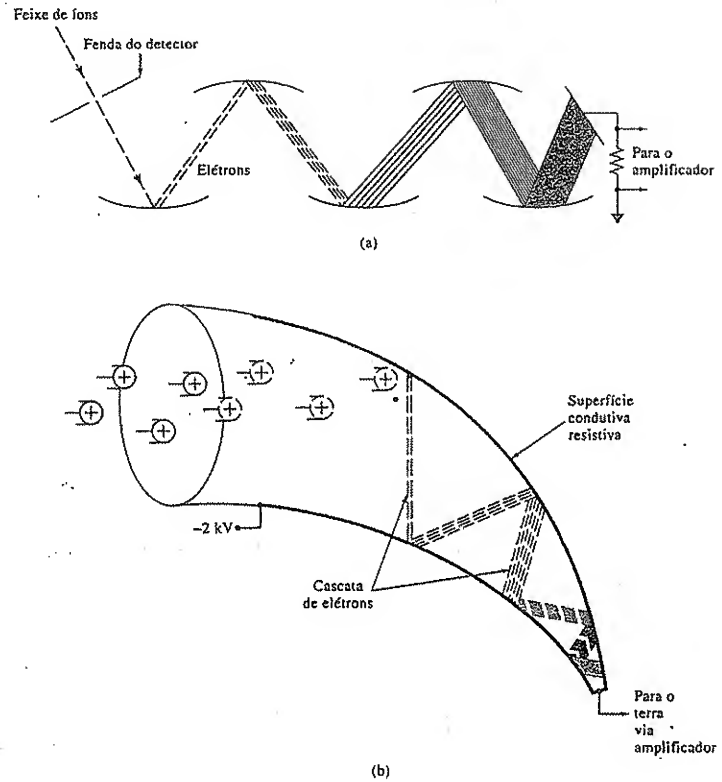


Figura 11-2 (a) Multiplicador de elétrons de dinodo discreto. Os dinodos são submetidos a potenciais sucessivamente mais altos por meio de um divisor de voltagem multiestágio (b) Multiplicador de elétrons de dinodo contínuo *(adaptado de J. T. Watson,* Introduction to Mass Spectrometry, *p. 247. New York: Raven Press, 1985; com permissão)*

tam elétrons que então batem na superfície, e, a cada impacto ejetam mais elétrons. Os transdutores desse tipo normalmente fornecem ganho de corrente de 10^5, mas em algumas aplicações pode ser atingido um ganho da ordem de 10^8.

Em geral, os multiplicadores de elétrons são robustos e simples, confiáveis, e são capazes de fornecer altos ganhos de corrente e tempos de resposta de nanosegundos. Podem ser colocados diretamente atrás da fenda de saída do setor magnético de um espectrômetro de massa, porque os íons que atingem o transdutor normalmente têm energia cinética suficiente para ejetar elétrons a partir do primeiro estágio do dispositivo. Também podem ser usados com analisadores de massa que utilizam feixes de íons de energia cinética baixa (isto é, quadripolos), porém nessas aplicações o feixe de íons que sai do analisador é acelerado por vários milhares de elétron-volts antes de atingir o primeiro estágio.

O Copo de Faraday

A Figura 11-3 mostra um esquema de um coletor tipo copo de Faraday. O transdutor está alinhado de forma que os íons que saem do analisador atinjam o eletrodo coletor. Esse eletrodo é rodeado por uma gaiola que impede o escape dos íons refletidos e dos elétrons secundários ejetados. O eletrodo coletor está inclinado com relação ao caminho dos íons que chegam, de forma que as partículas que atingem ou deixam o eletrodo sejam refletidas para longe da entrada do copo. O eletrodo coletor e a gaiola estão conectados ao terra através de um resistor de valor alto. A carga dos íons positivos que chegam à placa é neutralizada pelo fluxo de elétrons que vem do terra através do resistor. A queda de potencial resultante através do resistor é amplificada por um amplificador de alta impedância. A resposta desse transdutor é independente da energia, da massa e da natureza química do íon. Um copo de Faraday é barato, e mecânica e eletricamente simples; sua principal desvantagem é a necessidade de um amplificador de alta impedância, que limita a velocidade com que um espectro pode ser varrido. O transdutor tipo copo de Faraday é também menos sensível que os multiplicadores de elétrons, porque não fornece amplificação interna.

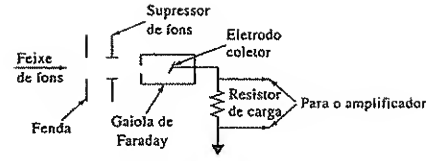


Figura 11-3 Detector tipo copo de Faraday. O potencial nas placas do supressor de íons é ajustado para minimizar a resposta diferencial como uma função da massa.

Outros Tipos de Sistemas de Detecção

Placas fotográficas recobertas por emulsão de brometo de prata são sensíveis a íons energéticos. A detecção fotográfica é mais freqüentemente encontrada em instrumentos de fonte de centelha porque esse tipo de detecção é adequado à observação simultânea de um amplo intervalo de valores de *m/z* em instrumentos que focalizam os íons ao longo de um plano (Figura 11-9).

Transdutores do tipo cintilação também encontram algum uso. Consistem de fósforo cristalino disperso em uma fina folha de alumínio que é montada na janela de um tubo fotomultiplicador. Quando íons (ou elétrons produzidos quando os íons se chocam com o cátodo) atingem o fósforo, produzem *flashes* de luz, que são detectados pela fotomultiplicadora.

11B-2 Analisadores de Massa Quadripolares

O tipo mais comum de espectrômetro de massa usado em espectrometria de massa atômica é o analisador de massa quadripolar mostrado na Figura 11-4. Esse instrumento é mais compacto, mais barato e mais robusto que os outros tipos de espectrômetros de massa. Tem a vantagem de possuir altas velocidades de varredura, de forma que um espectro inteiro pode ser obtido em menos de 100 ms.[3]

O coração de um instrumento quadripolar é constituído de quatro hastes cilíndricas paralelas que servem de eletrodos. As hastes opostas estão conectadas eletricamente, um par sendo ligado ao lado positivo de uma fonte cc e o outro par ligado ao terminal negativo. Além disso, são aplicados a cada par de hastes, potenciais ca de radiofreqüência variável, que estão 180 graus fora de fase. Para obter o espectro de massa com esse dispositivo, os íons são acelerados, no espaço entre as hastes, por um potencial de 5 a 10 V. Enquanto isso, as voltagens ca e cc nas hastes são aumentadas simultaneamente enquanto sua razão é mantida constante. Em um dado momento, todos os íons, exceto aqueles tendo um valor determinado de *m/z*, atingem as hastes e são convertidos em moléculas neutras. Assim, somente os íons que têm valores de *m/z* dentro de um intervalo limitado atingem o transdutor. Normalmente, um instrumento quadripolar resolve facilmente íons que diferem de apenas uma unidade de massa.

Observe que o espectrômetro de massa quadripolar é mais parecido com um fotômetro de filtro óptico de banda variável de um fotômetro óptico do que com um espectrômetro óptico no qual uma rede dispersa simultaneamente um espectro de radiação eletromagnética. Assim, talvez fos-

[3] P. E. Miller e M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1986, *63*, 617.

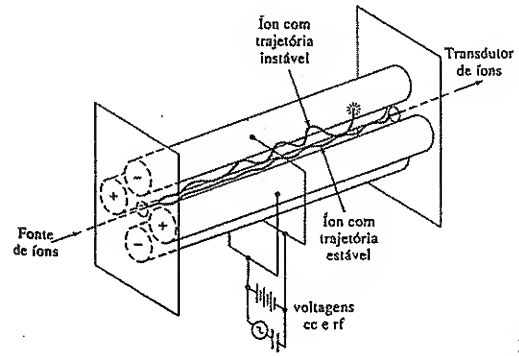


Figura 11-4 Um espectrômetro de massa quadripolar.

se melhor referir-se a esse instrumento como um filtro de massa em vez de um espectrômetro de massa. Entretanto, essa nomenclatura é largamente usada na literatura, e vamos segui-la aqui e no Capítulo 20.

Trajetórias do Íon em um Quadripolo

Para entender a capacidade de filtragem de um quadripolo, necessitamos considerar o efeito dos potenciais ca e cc sobre a trajetória dos íons que atravessam os canais entre as hastes.[4] Inicialmente vamos focalizar a atenção nas hastes positivas que estão no plano xz, como mostrado na Figura 11-5. Na ausência de um potencial cc, os íons no canal tenderão a convergir para o centro do canal durante a metade positiva do ciclo ca, e tenderão a divergir durante a metade negativa. Esse comportamento está ilustrado nos pontos *A* e *B* na figura. Se, durante a metade negativa do ciclo, um íon atingir a haste, a carga positiva será neutralizada e a molécula resultante será carregada para fora. Se um íon positivo atingirá ou não a haste, dependerá da velocidade do íon ao longo do eixo z, da sua razão massa-carga e da freqüência e intensidade do sinal ca.

Vamos agora considerar o efeito de um potencial cc positivo que é superposto sobre o sinal ca. Da física Newtoniana, sabe-se que o momento dos íons de igual energia cinética é diretamente proporcional à raiz quadrada da sua massa. É, sem dúvida, mais difícil desviar um íon pesado do que um leve. Se um íon no canal é pesado e/ou a freqüência do potencial ca é grande, o íon não responderá significativamente ao potencial alternado e será muito influenciado pelo potencial cc. Sob essas circunstâncias, o íon tenderá a permanecer no espaço entre as hastes. Por outro lado, se o íon é leve e/ou a freqüência é baixa, o íon poderá colidir com a haste e ser eliminado durante a passagem pelo potencial ca negativo. Assim, como mostrado na Figura 11-6a, o par de hastes positivas forma um filtro de massa passa-alta para íons positivos viajando no plano xz.

Vamos agora para o par de hastes que são mantidas a um potencial cc negativo. Na ausência do potencial ca, todos os íons positivos tenderão a ser puxados para a haste, onde serão aniquilados. Para os íons mais leves, entretanto esse movimento pode ser neutralizado pela aplicação do potencial ca. Assim, como mostrado na Figura 11-6b, as hastes no plano yz operam como um filtro de massa passa-baixa.

Para que um íon atravesse um quadripolo e chegue ao detector, é necessário que tenha uma trajetória estável em ambos os planos xz e yz. Então, o íon deve ser suficientemente pesado para que não seja eliminado pelo filtro de massa passa-alta no plano xz e deve ser suficientemente leve para que não seja removido pelo filtro de massa passa-baixo no plano yz. Assim, como mostrado na Figura 11-6c, o quadripolo total transmite uma banda de íons que tem um intervalo limitado de valores da razão m/z. O centro desta banda pode ser variado pelo ajuste dos potenciais ca e cc.

[4] A discussão sobre filtros de massa quadripolares que segue está baseada principalmente em P. E. Miller e M. B. Denton, *J. Chem. Educ.*, *1986*, *63*, 617. Veja também R. E. Marchand e R. J. Hughes, *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, New York: Wiley, 1989; J. J. Leary e R. L. Schmidt, *J. Chem. Educ.*, *1996*, *73*, 1142.

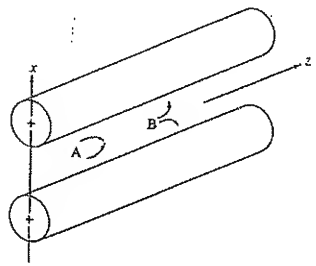


Figura 11-5 Operação de um quadripolo no plano xz. *A:* os íons são focalizados na direção do eixo z; *B:* os íons são atraídos pelas hastes x.

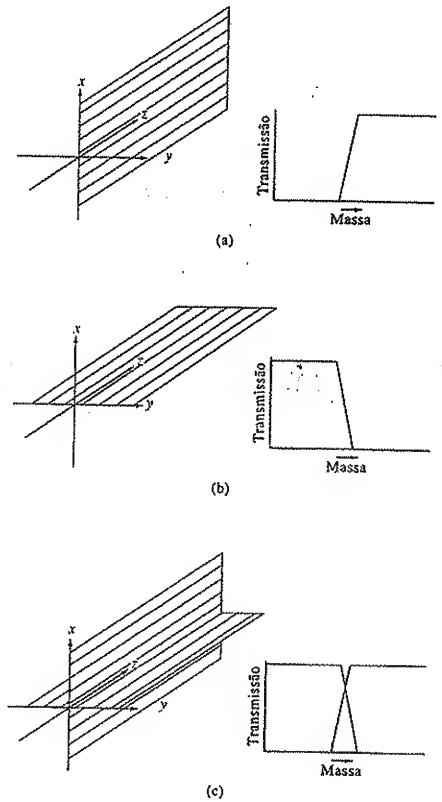


Figura 11-6 O quadripolo age como (a) um filtro de massa passa-alta no plana xz, (b) um filtro de massa passa-baixa no plano yz, e (c) um filtro de banda estreita quando ambos os filtros estão em operação *(reproduzido com permissão de P. E. Miller e M. B. Denton,* Anal. Chem., *1986*, *63*, *619. Copyright* 1986 *by American Chemical Society)*

Varredura com um Filtro Quadripolar

As equações diferenciais que são necessárias para descrever o comportamento dos íons de diferentes massas em um quadripolo são complexas e difíceis de tratar analiticamente e estão além do objetivo deste texto. Entretanto, essas equações revelam que as oscilações das partículas carregadas em um quadripolo se enquadram em duas categorias: (1) aquelas que têm amplitude de oscilação finita, e (2) aquelas em que as oscilações crescem exponencialmente e que tendem ao infinito. As variáveis contidas nessas equações são as razões massa-carga, a voltagem cc, a freqüência e a intensidade do potencial ca e a distância entre as hastes. A resolução de um quadripolo é determinada pela razão entre o potencial ca e o potencial cc, e torna-se um máximo quando esta razão é ligeiramente menor que seis. Então, os espectrômetros de quadripolo são operados a uma razão de potencial constante neste valor.

Para varrer um espectro de massa com um instrumento quadripolar, a voltagem ca (V) e a voltagem cc (U) são aumentadas simultaneamente de zero para algum valor máximo, com sua razão mantida constante e ligeiramente menor que seis. As variações no potencial durante uma varredura típica são mostradas na Figura 11-7. As duas retas divergentes mostram a variação nos dois potenciais cc como uma função do tempo. O tempo para uma única varredura é de poucos milisegundos. Enquanto os potenciais cc são variados de 0 a cerca de ±250 V, o sinal ca cresce linearmente de zero a aproximadamente 1.500 V. Observe que os sinais ca estão 180 graus fora de fase.

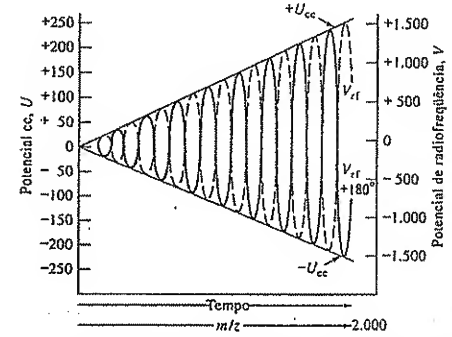


Figura 11-7 Relação de voltagem durante uma varredura de massa com um analisador quadripolar. V representa o potencial ca enquanto U, o potencial cc.

Atualmente, espectrômetros de massa quadripolares com faixas que se estendem até 3.000 ou 4.000 m/z são oferecidos por muitos fabricantes. Esses instrumentos resolvem facilmente íons que diferem por uma unidade de massa. Geralmente, os instrumentos quadripolares estão equipados com aberturas circulares, em vez de fendas (veja a Figura 11-4), para a introdução da amostra na região de dispersão. Essa abertura proporciona um transporte maior de amostra do que aquele aceitável nos instrumentos de setores magnéticos nos quais a resolução está inversamente relacionada com a largura da fenda.

11B-3 Analisadores de Massa de Tempo de Vôo

Nos instrumentos tipo tempo de vôo (em inglês, *time-of-flight* – TOF), os íons positivos são produzidos periodicamente pelo bombardeio da amostra com pulsos rápidos de elétrons, íons secundários ou fótons gerados por *lasers*. Esses pulsos normalmente têm freqüência de 10 a 50 kHz e um tempo de vida de 0,25 μs. Os íons produzidos dessa forma são então acelerados por um pulso de campo elétrico de 10^3 a 10^4 V, que tem a mesma freqüência que o pulso de ionização, mas que está atrasado em relação a este. As partículas aceleradas passam por um *tubo de separação* livre de campo de cerca de um metro de comprimento (Figura 11-8). Como todos os íons que entram no tubo têm, idealmente, a mesma energia cinética, suas velocidades no tubo devem variar inversamente com suas massas, de modo que as partículas mais leves devem chegar ao detector antes que as mais pesadas. Os tempos típicos de vôo são de 1 a 30 μs.[5]

O transdutor em um espectrômetro de massa de tempo de vôo normalmente é um multiplicador de elétrons cuja saída é mostrada nas placas de deflexão vertical de um osciloscópio, enquanto a varredura horizontal é sincronizada com o acelerador de pulsos; uma visão instantânea do espectro de massa inteiro aparece na tela do osciloscópio. Os tempos de vôo típicos são da ordem de microssegundos, de modo que é necessária a existência de dispositivos eletrônicos extremamente rápidos para a aquisição de dados. As variações nas energias dos íons e nas posições iniciais causam o alargamento do pico o que geralmente limita a resolução possível de ser atingida.

Do ponto de vista da resolução e reprodutibilidade, os instrumentos que empregam separadores por tempo de vôo não são tão satisfatórios como os baseados em separadores magnéticos ou de quadripolo. Entretanto, muitas vantagens reduzem parcialmente essas limitações, incluindo a simplicidade, a robustez, a fácil acessibilidade à fonte de íons, o intervalo de massas virtualmente ilimitado e a alta velocidade de aquisição de dados. Atualmente muitos fabricantes oferecem instrumentos de tempo de vôo, contudo eles são menos utilizados que os espectrômetros de massa quadripolar.

[5] W. N. Delgass e R. G. Cook, *Science*, *1987*, *235*, 545.

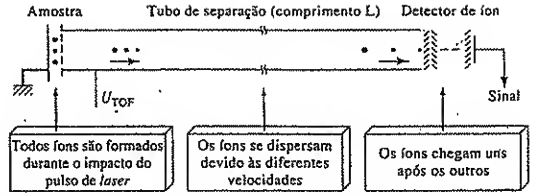


Figura 11-8 Princípio do espectrômetro de massa de tempo de vôo. Um pacote de íons produzidos por uma sonda de *laser* é acelerado em um tubo de deriva onde a separação ocorre *(de A. H. Verbueken, F. J. Bruynseels, R. Van Grieken, e F. Adams, in* Inorganic Mass Spectrometry, *p. 186. F. Adams, R. Gijbels, e R. Van Grieken, Eds. New York: Wiley, 1988; com permissão)*

11B-4 Analisadores de Dupla Focalização

Como mostrado na Figura 11-9, um espectrômetro de massa de dupla focalização contém dois dispositivos para a focalização do feixe de íons: um *analisador eletrostático* e um *analisador de setor magnético*. Nesse instrumento, os íons de uma fonte são acelerados ao passarem através de uma fenda na direção do campo elétrico radial, que serve para focalizar um feixe de íons, com energia cinética compreendida dentro de um intervalo estreito de valores. Ao sair dessa primeira fenda, o feixe é dirigido a uma outra fenda, que leva a um campo magnético radial. Dentro desse campo, os íons mais leves são defletidos ao máximo e os mais pesados, ao mínimo. Os íons dispersos então caem na placa fotográfica e são registrados. Uma discussão detalhada de como funcionam os analisadores eletrostáticos e magnéticos é encontrada na Seção 20C-3. Como mostra a Tabela 11-1, os analisadores desse tipo encontram uso em vários tipos de espectrometria de massa.

11C ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Desde o início dos anos 1980, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS) cresceu e tornou-se uma das mais importantes técnicas para análise elementar devido aos seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, ao seu alto grau de seletividade e à sua razoável precisão e exatidão.[6] Nessas aplicações, uma tocha de ICP (plasma indutivamente acoplado) serve como atomizador e ionizador. Para soluções, a introdução da amostra é efetuada por um nebulizador ultra-sônico convencional. Para sólidos, são empregadas outras técnicas discutidas na Seção 8C-2, tais como centelha, ablação por *laser* ou descarga luminosa. As versões comerciais desses instrumentos para as diferentes técnicas entraram no mercado em meados de 1983. Neles, os íons metálicos positivos, produzidos por uma tocha de ICP convencional, são amostrados por uma interface bombeada diferencialmente ligada a um espectrômetro de massa quadripolar. Os espectros produzidos dessa forma, que são notavelmente simples quando comparados com os espectros ópticos de ICP convencionais, consistem de uma série simples de picos dos isótopos de cada um dos elementos presentes. Esses espectros são usados para determinação qualitativa, bem como para a medida quantitativa, de elementos presentes em uma amostra. Normalmente, as medidas quantitativas estão baseadas em curvas de calibração nas quais a razão entre a contagem de íons para um analito e a contagem de um padrão interno é colocada em gráfico em função da concentração. As análises também podem ser feitas pela técnica da diluição isotópica descrita em detalhe na Seção 32D.

[6] Para uma descrição detalhada desta técnica, veja K. E. Jarvis, A. L. Gray, and R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.* New York: Chapman and Hall, 1992; *Inductively Coupled Mass Spectrometry,* 2nd. ed., A. Montaser e D. W. Golightly, Eds. New York: VCH Publishers, 1992; R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 97A; J. W. Olesik, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 12A; N. P. Vela, L. K. Olson, e J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, 1993, *65*, 585A.

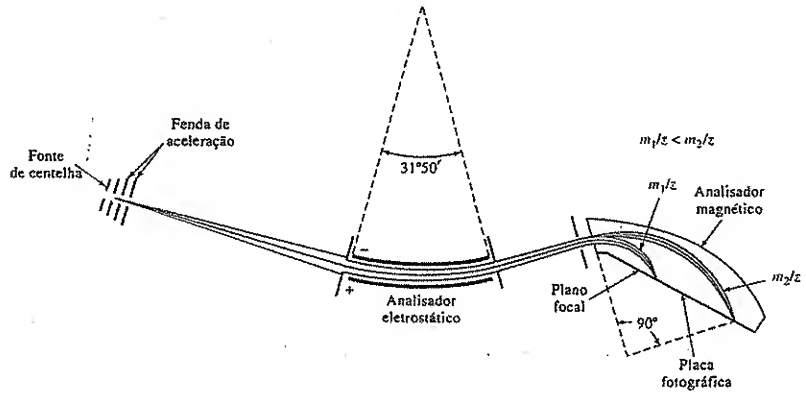


Figura 11-9 Espectrômetro de massa de dupla focalização tipo Mattacuh-Herzog. Resoluções >10^5 têm sido atingidas com instrumentos baseados nesse projeto.

11C-1 Instrumentos para ICPMS[7]

A Figura 11-10 mostra o esquema dos componentes de um sistema ICPMS comercial. Uma parte fundamental do instrumento é a interface que acopla a tocha de ICP, que opera sob pressão atmosférica com o espectrômetro de massa que requer pressões menores que 10^{-4} torr. Esta junção é obtida com um acoplador de interfaces de bombeamento diferencial e que consiste de um *cone de amostragem*, que é um cone de níquel resfriado por água com um pequeno orifício (<1,0 mm) em seu centro. O plasma gasoso quente é transmitido através desse orifício para uma região que é mantida em uma pressão em torno de 1 torr por meio de uma bomba mecânica. Nessa região, ocorre uma rápida expansão do gás, o que resulta em seu resfriamento. Uma fração do gás passa através de um pequeno orifício para um segundo cone denominado *sRimmer*, e em seguida para uma câmara mantida à pressão do espectrômetro de massa. Nessa câmara, os íons positivos são separados dos elétrons e das espécies moleculares por um potencial negativo, são acelerados e focalizados por uma lente magnética de íons seguindo então para o orifício de entrada de um analisador de massa quadripolar.

As especificações de desempenho de um espectrômetro de massa atômica comercial equipado com tocha de ICP inclui um intervalo de massa de 3 a 300; a habilidade de resolver íons diferentes em m/z de 1, e um intervalo dinâmico de seis ordens de grandeza. Cerca de 90% dos elementos da tabela periódica têm sido determinados por esse tipo de instrumento. Têm sido atingidos tempos de medida de 10 s por elemento, com limite de detecção no intervalo de 0,1 a 10 ppb para a maioria dos elementos, com desvios-padrão relativos de 2 a 4% para concentrações nas regiões centrais das curvas de calibração.

Recentemente, pelo menos dois fabricantes de instrumentos adicionaram sistemas de amostragem à *laser* em ICPMS produzindo instrumentos para a análise elementar de amostras sólidas com um mínimo de preparação.[8] Nesses instrumentos, feixes de *laser* pulsados são focalizados sobre uns poucos micrômetros quadrados de um sólido, fornecendo densidades de potência da ordem de 10^{12} W/cm^2. Essa radiação de alta intensidade rapidamente vaporiza a maioria

7 Para uma descrição de 11 instrumentos disponíveis no comércio, veja A. Newman, *Anal. Chem.*, 1996, *69*, 46A.

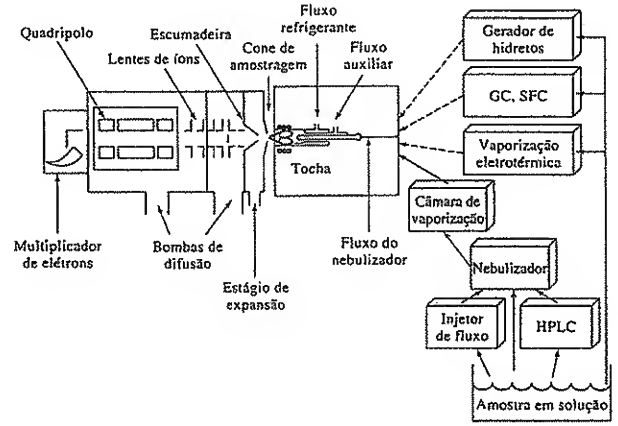


Figura 11-10 Esquema de um sistema ICPMS. As linhas tracejadas mostram a introdução da amostra gasosa; as linhas contínuas mostram a injeção das amostra líquidas *(de N. P. Vela, L. K. Olson, e J. A. Caruso,* Anal. Chem., *1993, 65, 587A; com permissão)*

dos materiais, mesmo que sejam refratários. Um fluxo de argônio carrega então a amostra vaporizada para a tocha de ICP na qual ocorrem a atomização e ionização. O plasma resultante passa então para o espectrômetro de massa. Instrumentos desse tipo parecem ser particularmente úteis para a análise semiquantitativa de amostras que são difíceis de decompor ou dissolver, tais como materiais geológicos, ligas, vidros, produtos agrícolas, particulados urbanos e solos. A Figura 11-11 mostra um espectro de massa de uma amostra-padrão de rocha obtido por separação por *laser*/ICPMS. Para obter esse espectro, a rocha foi moída a um pó fino e prensada sob a forma de um pequeno disco. Após a ablação com o feixe de *laser*, o vapor resultante foi introduzido em uma tocha ICP por um injetor de fluxo de gás, na qual ocorreu a ionização. Os íons gasosos foram então analisados em um espectrômetro de massa quadripolar.

Também são comercializados acessórios que permitem o uso da maior parte das fontes de íons listadas na Tabela 11-1, em conjunção com uma tocha de ICP.

11C-2 Espectros de Massa Atômica e Interferências

Uma das vantagens do uso da detecção espectrométrica de massas com plasma indutivamente acoplado em vez da detecção óptica é que os espectros de massa são normalmente muito mais simples e fáceis de interpretar que os correspondentes espectros ópticos. Essa propriedade é particularmente verdadeira para elementos como as terras raras, que exibem milhares de linhas de emissão óptica. A Figura 11-12 ilustra essa vantagem para uma solução contendo cério. A Figura 11-12a é um espectro de emissão óptica de uma solução contendo 100 ppm de cério; o gráfico inferior é o espectro de massas de uma solução que tem uma concentração de 10 ppm desse elemento. O espectro óptico contém uma dezena ou mais de linhas intensas do cério e centenas de linhas mais fracas do elemento, todas superpostas a um espectro complicado de fundo. O espectro óptico de fundo é constituído de bandas moleculares dos contaminantes atmosféricos, tais como NH, OH, N_2 e H_2, e um contínuo feito pela recombinação do argônio e outros íons com os elétrons. Em contraste, o espectro de massa do cério mostrado na Figura 11-12b é notavelmente simples, consistindo de dois picos de isótopos $^{140}Ce^+$ e $^{142}Ce^+$ e de um pequeno pico para o $^{140}Ce^{2+}$ (imperceptível na figura) de carga dupla, que está localizado em $m/z = 70$. Observe que o fundo para esse espectro consiste de somente uns poucos íons moleculares e que todos ocorrem a valores de m/z de 40 ou menos.

Espectros como os mostrados na Figura 11-12b levaram os primeiros usuários do ICPMS a alimentar esperanças em um "método livre de interferência". Infelizmente, essa esperança não foi concretizada em estudos posteriores e, algumas vezes, são encontrados sérios problemas de interferência na espectroscopia de massa atômica justamente como na espectroscopia atômica óptica. Os efeitos de interferência na espectroscopia de massa atômica podem ser divididos em duas grandes categorias: interferências espectroscópicas e interferências não-espectroscópicas. Essa última classe é similar aos efeitos de matriz encontrados nos métodos de emissão e absorção óptica e geralmente podem ser enfrentados por meio dos vários métodos descritos nos dois capítulos anteriores.

[8] Veja E.-A. Denoyer, K. J. Fredeen and J. W. Hager, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 445A.

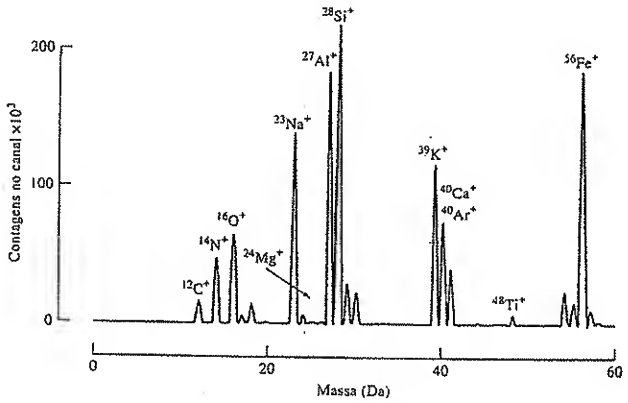


Figura 11-11 Espectro de uma amostra típica de rocha obtida por ablação por *laser*/ICPMS. Principais componentes (%): Na, 5,2; Mg, 0,21; Al, 6,1; Si, 26,3; K, 5,3; Cu, 1,4; Ti, 0,18; Fe, 4,6 *(extraída de* Inorganic Mass Spectrometry, *F. Adams, R. Gijbek, e R. Van Grieken, Eds., p. 297. New York: Wiley, 1988; com permissão)*

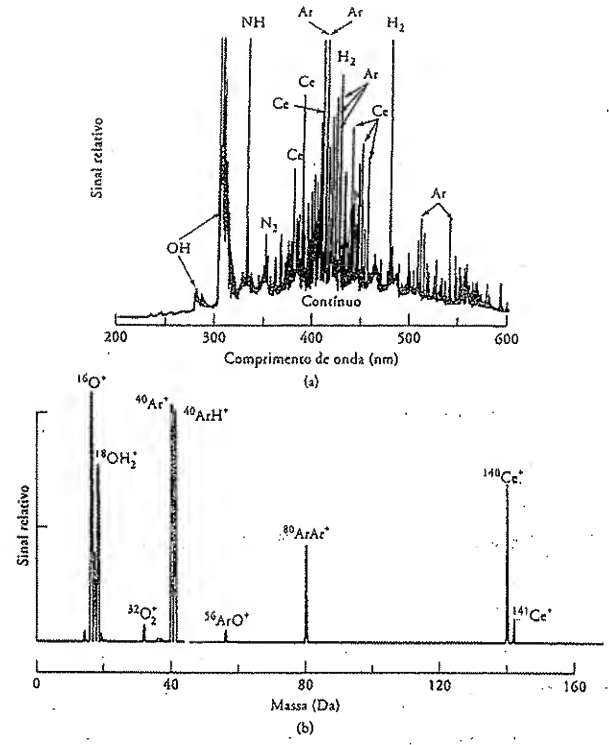


Figura 11-12 Comparação de (a) espectro óptico de ICP para 100 ppm de cério e (b) espectro de massa ICP para 10 ppm de cério.

Interferências Espectroscópicas

As interferências espectroscópicas podem ocorrer quando uma espécie iônica no plasma tem o mesmo valor de m/z que um íon do analito. Essas interferências se dividem em quatro categorias: (1) íons isobáricos, (2) íons poliatômicos ou adutos, (3) íons com dupla carga, e (4) íons de óxidos refratários.[9]

Interferências Isobáricas. As *espécies isobáricas* são elementos que têm isótopos com quase a mesma massa. Para a espectrometria de massa atômica com um espectrômetro de massa quadripolar, as espécies isobáricas são isótopos que diferem em massa por menos de uma unidade. Com os instrumentos de alta resolução, diferenças menores são toleráveis.

A maioria dos elementos da tabela periódica tem um, dois ou até três isótopos que estão livres da superposição isobárica. Uma exceção é o índio, que tem dois isótopos estáveis $^{113}In^+$ e $^{115}In^+$. O primeiro superpõe-se com o $^{113}Cd^+$ e o último com o $^{115}Sn^+$. Mais comumente, uma interferência isobárica ocorre com os isótopos mais abundantes e portanto os mais sensíveis. Por exemplo, um pico muito largo para o $^{40}Ar^+$ (veja a Figura 11-12b) superpõe-se com o pico do isótopo mais abundante do cálcio $^{40}Ca^+$ (97%) tornando necessário o uso do segundo isótopo mais abundante do cál-

[9] Para uma discussão sobre as interferências no ICPMS, veja K. E. Jarvis, A. L. Gray, and R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapter 5. New York: Blackie, 1992; G. Horlick e Y. Shao, in *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd. ed., pp. 571-596, A. Montaser e D. W. Golightly, Eds. New York: VCH Publishers, 1992.

cio, o $^{44}Ca^+$ (2,1%). Um outro exemplo é o isótopo mais abundante do níquel, o $^{58}Ni^+$ que sofre a superposição do seu isobárico $^{58}Fe^+$. Essa interferência pode ser corrigida pela medida do pico do $^{56}Fe^+$. Através da razão da abundância do isótopo $^{56}Fe^+$ em relação à do isótopo $^{58}Fe^+$ pode ser obtida a contribuição do Fe para o pico em *m/z* 58, e a correção pode ser feita. Como as superposições isobáricas são previstas exatamente pelas tabelas de abundância, as correções desse problema podem ser feitas com o uso de um *software* apropriado. Alguns dos instrumentos atuais são capazes de fazer essas correções automaticamente.

Interferências por Íon Poliatômico. Um problema de interferência que normalmente é mais sério do que o causado pelos elementos isobáricos provém das espécies poliatômicas formadas por interações entre espécies no plasma e espécies na matriz ou da atmosfera. Em conseqüência, muitos íons moleculares podem ser formados e possivelmente interferir. Esse tipo de interferência é muito encontrado em valores de *m/z* abaixo de, aproximadamente, 82. A presença de muitas dessas espécies está mostrada na Figura 11-12b. Entre as interferências potenciais, estão $^{40}Ar^{2+}$, $^{40}ArH^+$, $^{16}O_2^+$, $H_2^{16}O^+$, $^{16}OH^+$, $^{14}N^+$, e muitos outros. Algumas dessas espécies podem causar problemas sérios. Exemplos de interferências sérias poliatômicas, incluem $^{14}N_2^+$ com $^{28}Si^+$, NOH^+ com $^{31}P^+$, $^{16}O_2^+$ com $^{32}S^+$, $^{40}ArO^+$ com $^{56}Fe^+$, e $^{40}Ar_2^+$ com $^{80}Se^+$. Alguns desses problemas podem ser corrigidos com o uso de um branco. Com outros, um isótopo diferente do analito precisa ser usado.

Interferência por Espécies Óxido e Hidróxido. A classe de interferências mais séria no ICPMS envolve os óxidos e hidróxidos formados pelo analito, pela matriz dos componentes, pelo solvente e pelos gases do plasma. Alguns desses óxidos são mostrados na Figura 11-12b. As interferências mais sérias desse tipo parecem vir dos óxidos e hidróxidos dos analitos e dos componentes da matriz. Quase todas essas espécies formam até certo ponto íons MO^+ e MOH^+, onde M representa o analito ou elemento da matriz. Existe então potencialmente um risco de superposição dos picos dessas espécies com o pico de um dos íons do analito. Por exemplo, os íons óxido com carga unitária dos cinco isótopos naturais do titânio têm massa 62, 63, 64, 65 e 66. Os picos desses íons podem potencialmente interferir com os picos de $^{62}Ni^+$, $^{63}Cu^+$, $^{64}Zn^+$, $^{65}Cu^+$ e $^{66}Zn^+$ do analito. Como um exemplo adicional, os problemas potenciais criados pelos óxidos e hidróxidos dos isótopos do cálcio na determinação de várias espécies metálicas estão mostrados na Tabela 11-2.

A redução da formação de óxidos e hidróxidos, no plasma é o objetivo de muitas pesquisas hoje em dia. A formação dos óxidos depende de variáveis experimentais, como velocidade de fluxo de injeção, potência da radiofreqüência, espaçamento do *sRimmer* de amostragem, tamanho do orifício do amostrador, composição do gás do plasma, eliminação do oxigênio e eficiência de remoção do solvente. Todas essas variáveis podem ser manipuladas para atacar os problemas de superposição de picos provocados por um óxido ou hidróxido específico.

TABELA 11-2 Espécies Óxido e Hidróxido de Cálcio e Outras Potenciais Interferências na Região da Determinação de Massa para o Ni

m/z	Elemento[a]	Interferências
56	Fe(91,66)	^{40}ArO, ^{40}CaO
57	Fe(2,19)	$^{40}ArOH$, $^{40}CaOH$
58	Ni(67,77), Fe(0,33)	^{42}CaO, NaCl
59	Co(100)	^{43}CaO, $^{42}CaOH$
60	Ni(26,16)	$^{43}CaOH$, ^{44}CaO
61	Ni(1,25)	$^{44}CaOH$
62	Ni(3,66)	^{46}CaO, Na_2O, NaK
63	Cu(69,1)	$^{46}CaOH$, $^{40}ArNa$
64	Ni(1,16), Zn(48,89)	$^{32}SO_2$, $^{32}S_2$, ^{48}CaO
65	Cu(30,9)	$^{33}S^{32}S$, $^{33}SO_2$, $^{48}CaOH$

[a]Abundância percentual natural entre parênteses. (extraído de M. A. Vaughan e D. M. Templeton. *Appl. Spectrosc.*, 1990, *44*, 1685; com permissão)

Efeitos da Matriz

No ICPMS, os efeitos da matriz são observáveis para concentrações maiores do que 500 a 1.000 µg/mL. Normalmente esses efeitos causam a redução no sinal do analito, embora sob certas condições experimentais o aumento de sinal possa ser observado. O efeito da matriz é bastante geral no sentido de que uma alta concentração de qualquer elemento concominante resulta em um efeito de matriz. Geralmente, os efeitos da matriz podem ser minimizados pelo uso de soluções mais diluídas, pela alteração do procedimento de introdução da amostra ou pela separação das espécies interferentes. Também podem ser significativamente eliminados através do uso de padrões internos apropriados, isto é, pela introdução de um elemento que tenha a mesma massa e potencial de ionização que a do analito, como padrão interno.

11C-3 Aplicações do ICPMS

O ICPMS pode ser empregado para a determinação qualitativa, semiquantitativa e quantitativa de um ou mais elementos das amostras.

Aplicações Qualitativa e Semiquantitativa

Como o ICPMS é facilmente adaptável à análise multielementar, é um método bastante adequado para a caracterização e análise semiquantitativa de vários elementos de ocorrência em produtos naturais e em materiais complexos manufaturados. Em geral, os limites de detecção são melhores que os da emissão óptica por ICP e competem com os limites de detecção da espectroscopia de absorção atômica eletrotérmica.

Geralmente os espectros de massa são de interpretação mais fácil e simples que os espectros de emissão óptica. Essa propriedade é particularmente importante para amostras que contêm terras raras e outros metais pesados, como ferro, que fornecem espectros de emissão muito complexos. A Figura 11-12b ilustra essa vantagem. Essa simplicidade espectral é também observada na Figura 11-13 que mostra o espectro de massa atômica de uma mistura de 14 elementos de terras raras que estão no intervalo de massa atômica de 139 a 175. O espectro de emissão óptica para essa mistura seria tão complexo que sua interpretação seria tediosa e consumiria muito tempo, e talvez até fosse impossível.

A análise semiquantitativa para um ou mais componentes em uma mistura como a que gerou a Figura 11-13 é possível pela medida da corrente ou intensidade do pico do íon, para uma solução contendo uma concentração conhecida do elemento em questão. A concentração do analito na amostra será então calculada assumindo que a corrente seja proporcional à concentração. As concentrações calculadas por esse procedimento rudimentar, mas simples, são geralmente exatas em relativamente ± 100%.

Limites de Detecção

Uma das principais atrações do ICPMS é que os limites de detecção com espectrometria de massa são mais baixos em relação aos atingíveis pela detecção óptica. Em muitos casos, são iguais ou às vezes melhores que os obtidos pelos métodos de absorção atômica eletrotérmica. O procedimento de ICPMS, sem dúvida, oferece as maiores vantagens de velocidade e capacidade multielementar. A Figura 11-14 compara os limites de detecção para o ICPMS com os da espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e com os da espectroscopia de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) para alguns elementos selecionados. Esses dados são típicos para muitos outros elementos na tabela periódica. Geralmente, os limites de detecção com detecção espectrométrica de massa estão no intervalo de 0,02 a 0,7 ppb com a maioria dos elementos no intervalo de 0,02 a 0,1 ppb.

Análise Quantitativa

O método quantitativo mais usado de ICPMS utiliza um conjunto de padrões de calibração para a preparação de uma curva de calibração. Padrões aquosos simples são normalmente adequados se as soluções desconhecidas são suficientemente diluídas – menos que 2.000 µg/mL de sólido total dissolvido. Com concentrações mais altas dos elementos da matriz, são sempre feitas tentativas para igualar os elementos da amostra com aqueles nos padrões. Para compensar a deriva e a instabilidade do instrumento e efeitos da matriz, um padrão interno é normalmente introduzido tanto nos padrões como nas amostras-problema. O padrão interno é um elemento que está ausente nas amostras e que tem uma massa atômica e potencial de ionização próximos daqueles dos analitos. Dois elementos que são freqüentemente usados como padrão interno são o índio e o ródio. Ambos ficam na parte central do intervalo de massa (115, 113 e 103) e são muito pouco freqüentes nas amostras. Geralmente gráficos log/log da corrente do íon, contagem do íon, ou razões entre a intensidade da amostra e dos padrões internos são lineares em intervalos de várias ordens de magnitude de concentração. A Figura 11-15 mostra as curvas de calibração para a determinação de algumas terras raras. Observe que a relação linear entre a contagem dos picos e a

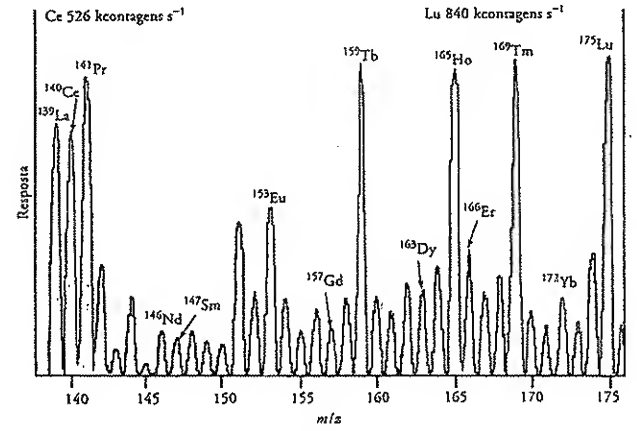


Figura 11-13 Espectro ICPMS para as terras raras. As soluções contêm 1 µg/mL de cada elemento (*de K. E. Jarvis*, J. Anal. Atom. Spectrom., *1989*, 4, *563; com permissão*)

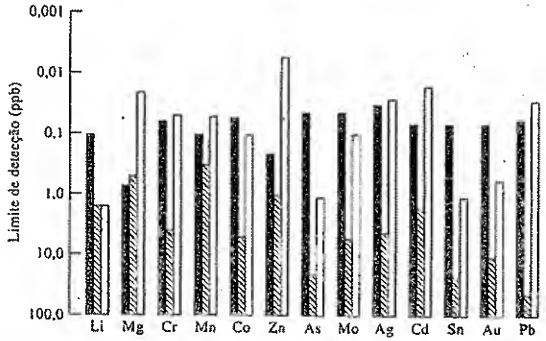


Figura 11-14 Limites de detecção no ICPMS para elementos selecionados (barras em preto) comparados com aqueles para ICPOES (barras com linhas hachuradas) e ETAAS (barras cinza) (espectrometrias de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado e de absorção atômica eletrotérmica, respectivamente), colocados em um gráfico em escala logarítmica em concentrações de ppb (ou μg/L). Devido aos limites de detecção do ETAAS serem apresentados sempre em unidades de massa (pg), foram convertidos em concentração assumindo uma amostra de 20 μL *(de M. Selby e G. M. Hieftje,* Amer. Lab., *1987 (8), 20; com permissão)*

concentração é verificada em um intervalo de quatro ordens de grandeza da concentração.

A Tabela 11-3 ilustra os resultados típicos obtidos para a análise quantitativa de traços de elementos em uma amostra de água do National Bureau of Standards. Observe que as concentrações estão em partes por bilhão. As 13 análises foram completadas em um tempo total de 15 min. Para a maioria dos elementos, o resultado mostra uma concordância consideravelmente boa com os dados das amostras-padrão.

Para resultados mais exatos na análise quantitativa, o *método de diluição isotópica* pode ser empregado. A base dessa técnica é a medida da variação na razão das intensidades do sinal para dois isótopos de um elemento que é provocada pela adição de uma quantidade conhecida, ou *spike*, de uma solução-padrão que é enriquecida com um dos isótopos. Os princípios e as equações matemáticas que relacionam a concentração do analito com a quantidade adicionada no *spike* e as variações na razão do sinal estão descritas em detalhes na Seção 32D, que trata do uso dessa técnica para isótopos radioativos. As vantagens do método de diluição isotópica são o aumento da exatidão e sua imunidade a uma grande variedade de interferências físicas e químicas. Sua principal limitação é o tempo necessário para completar esse tipo de análise.

Medidas da Razão Isotópica

A medida da razão isotópica é de considerável importância em muitos campos da ciência e da medicina. Por exemplo, os arqueólogos e os geólogos usam esses dados para estabelecer a idade dos artefatos e dos vários tipos de depósitos. Os químicos e os clínicos usam material isotopicamente enriquecido como traçadores em vários tipos de estudos. Os resultados desses estudos baseiam-se em medidas da razão isotópica. Historicamente, as medidas de razão isotópicas baseavam-se na atomização e ionização térmica das amostras, processos em que a amostra era decomposta, atomizada e ionizada em um ou mais filamentos aquecidos eletricamente. Os íons assim formados eram levados para um espectrômetro de massa de dupla focalização, no qual as razões isotópicas eram medidas. Esses processos de medida consumiam muito tempo mas eram bastante precisos, com desvios-padrão relativos da ordem de 0,01%. Agora essas razões isotópicas são, em geral, determinadas por ICPMS, na qual a medida pode ser completada em aproximadamente cinco a dez minutos. Entretanto, a precisão nesses casos é empobrecida por um fator de 10 a 100. Para muitas finalidades, uma reprodutibilidade dessa ordem é perfeitamente satisfatória.

11D ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE CENTELHA [10]

A espectrometria de massa atômica com fonte de centelha (SSMS) foi inicialmente introduzida nos anos 30, como uma ferramenta geral para análise multielementar e de traços de isótopos. Entretanto, somente em 1958 apareceu no mercado o primeiro espectrômetro de massa atômica por fonte de centelha comercial. Após um período de desenvolvimento rápido, nos anos 60, o uso dessa técnica atingiu seu auge e então declinou com o aparecimento do ICPMS e de alguns dos outros métodos espectrométricos de massa discutidos

[10] Veja G. Ramendik, J. Verlinden, e R. Gijbels, em *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbels, e R. Van Grieken, Eds., Chapter 2. New York: Wiley, 1988.

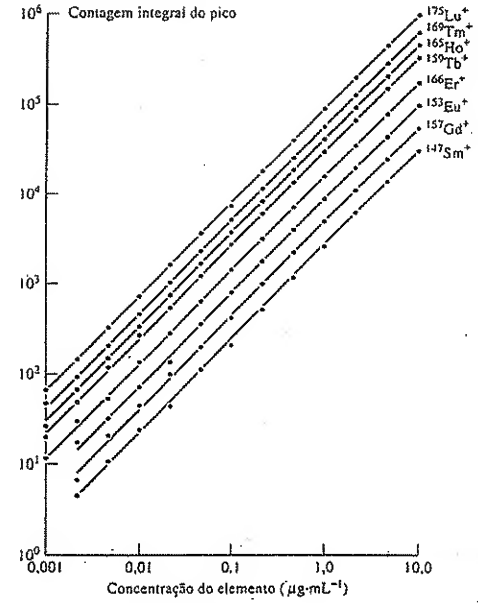


Figure 11-15 Curvas de calibração do ICPMS para algumas terras raras.

TABELA 11-3 Determinação Quantitativa de Traços de Elementos em uma Amostra-Padrão de Água

			ICPMS[a]	
Elemento	**Íon**	**NBS[a]**	**Média**	**RSD (%)[b]**
Berílio	$^{9}Be^+$	19	21	20
Vanádio	$^{51}V^+$	54	52	6
Cromo	$^{52}Cr^+$	17	18	12
Manganês	$^{55}Mn^+$	32	34	5
Cobalto	$^{59}Co^+$	19	21	7
Zinco	$^{66}Zn^+$	69	57	11
Arsênio	$^{75}As^+$	77	76	5
Estrôncio	$^{88}Sr^+$	243	297	7
Molibdênio	$^{98}Mo^+$	97	134	9
Prata	$^{107}Ag^+$	2,8	3,5	16
Cádmio	$^{114}Cd^+$	10	13	22
Bário	$^{138}Ba^+$	47	74	17
Chumbo	$^{208}Pb^+$	27	31	8

[a] Concentração em partes por bilhão; NBS significa National Bureau of Standards.
[b] Baseada em 10 determinações; RSD é o desvio-padrão.

neste capítulo. Atualmente, a espectrometria de massa por fonte de centelha ainda encontra aplicação em amostras que não são fáceis de serem dissolvidas e analisadas por ICP.

Na espectrometria de massa por fonte de centelha, os constituintes atômicos de uma amostra são convertidos por uma centelha de radiofreqüência de alto potencial (≈30 kV) a íons gasosos para a análise de massa. A centelha fica confinada em uma câmara de vácuo localizada imediatamente adjacente ao analisador de massa. A câmara é equipada com um sistema separado de bombeamento de alta velocidade que rapidamente reduz a pressão interna a cerca de 10^{-8} torr após a troca da amostra. Quase sempre a amostra serve como um ou ambos eletrodos. Alternativamente ela pode ser misturada com grafite e colocada em um eletrodo em forma de copo. Os íons positivos gasosos formados no plasma de centelha são acelerados para o analisador por um potencial cc.

Uma fonte de centelha produz íons com valores de energia cinética em um grande intervalo. Conseqüentemente, são necessários caros espectrômetros de massa de dupla focalização para a análise desses íons. A Figura 11-9 mostra um espectrômetro do tipo Mattuch-Herzog que é comumente empregado. Os instrumentos modernos de fonte de centelha são projetados para usar tanto sistemas de detecção fotográfico como elétrico. O último está baseado, nor-

malmente, em multiplicadores de elétrons, que foram descritos na Seção 11B-1. Quando os multiplicadores de elétrons são usados com instrumentos de dupla focalização, o espectro é varrido pela variação do campo magnético do analisador magnético. Geralmente, a resolução dos espectrômetros de massa de dupla focalização usados com fontes de centelha é algumas ordens de grandeza maior que a dos instrumentos de quadripolo usados com ICP. Assim, o número de interferências isobáricas é significativamente menor. Por exemplo, na determinação do ferro em uma matriz de silicato, como é encontrado nas amostras das rochas ou vidros, existe a interferência potencial do silício. Neste caso a determinação é feita com o pico do $^{56}Fe^+$ (m/z = 55,93494), mas um pico detectável para o $^{28}Si_2^+$ (m/z = 55,95386) também é observado. O poder de resolução da maioria dos espectrômetros de dupla focalização é suficiente para separar esses picos, enquanto que com um instrumento de quadripolo uma interferência isobárica pode resultar do dímero de silício.

11D-1 Espectros

Da mesma forma que os espectros de massa ICP, os espectros de massa por fonte de centelha são muito mais simples que os de emissão atômica, consistindo de um pico principal para cada isótopo de um elemento, bem como de umas poucas linhas fracas correspondentes aos íons de carga múltipla e espécies de óxidos e hidróxidos ionizados. A presença desses íons adicionais cria a possibilidade de interferências da mesma forma que no ICPMS.

11D-2 Aplicações Qualitativas

O espectrômetro de massa por fonte de centelha é uma ferramenta poderosa nas análises qualitativa e semiquantitativa. Todos os elementos da tabela periódica do ^7Li ao ^{238}U podem ser identificados em uma única excitação. Fazendo múltiplas exposições, é possível determinar a ordem de grandeza das concentrações para os principais constituintes de uma amostra, bem como a dos constituintes que estão presentes em concentrações no intervalo de partes por bilhão. Entretanto, a interpretação dos espectros necessita de habilidade e experiência, por causa da presença de espécies com carga múltipla, espécies poliméricas e íons moleculares.

11D-3 Aplicações Quantitativas

Uma centelha de radiofreqüência não é uma fonte muito reprodutível para períodos curtos de tempo. Conseqüentemente, é necessário integrar os sinais de saída de uma centelha por períodos que vão de vários segundos até centenas de segundos caso se deseja obter bons dados quantitativos. A placa fotográfica é sem dúvida um dispositivo integrador; com detecção elétrica, os dados podem ser obtidos por integração da corrente. Em complementação da integração, é prática comum aumentar a reprodutibilidade pelo uso da razão entre o sinal do analito e o de um padrão interno como a variável analítica. Freqüentemente um dos elementos em maior quantidade na matriz da amostra é escolhido como padrão; alternativamente, uma quantidade fixa de um composto puro é adicionada a cada amostra e a cada padrão usado para a calibração. No último caso, a substância usada como padrão interno deve estar ausente da amostra. Com essas precauções, podem ser atingidos desvios-padrão relativos que variam de poucas partes por cento a cerca de 20%.

As vantagens da espectrometria de massa por fonte de centelha incluem sua alta sensibilidade, sua aplicabilidade a um grande intervalo de matrizes de amostra, o largo intervalo dinâmico de sinal de saída linear (freqüentemente várias ordens de grandeza) e a ampla faixa de elementos que podem ser detectados e medidos quantitativamente.

11E ESPECTROMETRIA DE MASSA POR DESCARGA LUMINOSA[11]

Como foi visto na Seção 8C-2, uma fonte de descarga luminosa (*glow discharge*, em inglês) pode ser usada em dispositivos de atomização para vários tipos de espectroscopia atômica. Além da atomização das amostras, também é produzida uma nuvem de íons positivos do analito a partir das amostras sólidas. Esse dispositivo consiste de um sistema fechado de dois eletrodos contendo argônio a uma pressão de 0,1 a 10 torr. Um potencial de 5 a 15 kV, proveniente de uma fonte pulsada cc, é aplicado nos eletrodos, provocando a formação de íons positivos de argônio, que são acelerados na direção do cátodo. O cátodo é fabricado a partir da amostra ou, alternativamente, a amostra é depositada sobre um cátodo de metal inerte. Exatamente como em uma lâmpada de cátodo oco (Seção 9B-1), os átomos da amostra são arrancados do cátodo para a região entre os eletrodos, onde são convertidos a íons positivos pela colisão com elétrons ou com íons argônio positivos. Os íons do analito são então colocados no espectrômetro de massa por bombeamento diferencial e são filtrados por um analisador quadripolar ou dispersados com um setor magnético para a sua detecção e determinação.

Como mencionado anteriormente, as fontes de descarga luminosa são freqüentemente usadas com tochas, de ICP. A descarga luminosa serve como atomizador e a tocha como ionizador.

As fontes de descarga luminosa parecem ser mais estáveis que as fontes de centelha e mais econômicas considerando-se sua aquisição e operação. É particularmente útil na análise direta de amostras sólidas. Atualmente, estão disponíveis, no mercado, espectrômetros de massa de dupla focalização com fontes de descarga luminosa.

[11] Veja W. W. Harrison, C. M. Barshick, J. A. Klinger, P. H. Ratliff, and Y. Mei, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 943A; W. W. Harrison, in *Inorganic Mass Spectrometry*, Chapter 3, F. Adams, R. Gijbels, e R. Van Grieken, Eds. New York: Wiley, 1988.

11F ANÁLISE ELEMENTAR DE SUPERFÍCIE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

Em algumas áreas da ciência e da engenharia, a composição elementar de uma camada da superfície de um sólido que tem espessura de poucos angströns até algumas dezenas de angströns é de maior interesse do que a composição elementar total. Os campos nos quais a composição da superfície têm maior importância incluem a catálise heterogênea, corrosão, os estudos de adesão, as propriedades de fragmentação e os estudos do comportamento e função de membranas biológicas.

Dois métodos de espectrometria de massa são comumente empregados para determinar a composição elementar de superfícies sólidas: *espectrometria de massa de íon secundário* e *espectrometria de massa por microssonda a laser*. Essas técnicas são discutidas detalhadamente nas Seções 21B-5 e 21B-6.

11G QUESTÕES E PROBLEMAS

11-1 Quais tipos de espectrômetros de massa são empregados em ICPMS? Como eles se diferenciam um do outro?
11-2 Qual função tem a tocha ICP no ICPMS?
11-3 Quais são a ordenada e a abscissa de um espectro atômico de massa comum?
11-4 Por que o ICPMS tornou-se um método analítico muito importante e muito empregado?
11-5 Descreva a interface entre a tocha de ICP e o espectrômetro de massa em um instrumento ICPMS.
11-6 Como são usados os *lasers* como meio de amostragem de amostras de sólidos no ICPMS?
11-7 Quais são os tipos de interferências encontrados na espectrometria de massa atômica?
11-8 Por que um padrão interno é freqüentemente empregado na análise quantitativa por ICPMS?
11-9 Descreva como a técnica de diluição isotópica é usada em espectrometria de massa atômica.
11-10 Descreva como a espectrometria de massa por descarga luminosa é realizada. Quais são as vantagens dessa técnica?
11-11 O que é espectrometria de massa de íons secundários? Que tipo de informação esse método fornece?

Capítulo

12

Espectrometria Atômica de Raios X

A espectroscopia atômica de raios X, da mesma forma que a espectroscopia óptica, está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Os métodos de fluorescência de raios X e de absorção de raios X são largamente usados para análise qualitativa e quantitativa de todos os elementos da tabela periódica que têm número atômico maior que o do sódio.[1] Com equipamento especial, também podem ser determinados os elementos com número atômico entre 5 e 10.

12A PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios X vai de cerca de 10^{-5} Å até 100 Å; a espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de 0,1 Å até 25 Å (1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m).

12A-1 Emissão de Raios X

Para propósitos analíticos, os raios X são obtidos de quatro formas: (1) pelo bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia, (2) pela exposição de uma substância a um feixe primário de raios X de forma a gerar um feixe secundário de fluorescência de raios X, (3) pelo uso de fontes radioativas artificiais cujo processo de decaimento resulta na emissão de raios X,[2] e (4) por uma fonte de radiação síncrotron*. Nos Estados Unidos, somente três laboratórios têm as facilidades para produzir os raios X por radiação síncrotron.[3] Por esta razão, consideraremos somente as três primeiras fontes.

As fontes de raios X, como os emissores de ultravioleta e visível, freqüentemente produzem tanto um espectro de linha como um contínuo; ambos são importantes em análise. A radiação contínua também é chamada de *radiação branca* ou *Bremsstrahlung*. *Bremsstrahlung* significa radiação que vem da desaceleração de partículas; tal radiação geralmente é contínua por natureza.

Espectros Contínuos de Fontes de Feixe de Elétrons

Em um tubo de raios X, os elétrons produzidos em um cátodo aquecido são acelerados para o ânodo metálico (o *alvo*) por um potencial da ordem de 100 kV; depois da colisão, parte da energia do feixe de elétrons é convertida em raios X. Sob certas condições, somente se obtém um espectro contínuo como o mostrado na Figura 12-1; em outras, um espectro de linha é superposto ao espectro contínuo (veja a Figura 12-2).

O espectro contínuo mostrado nas duas figuras é caracterizado por um limite de comprimento de onda curto (λ_0) bem-definido, que é dependente da voltagem de aceleração V mas independente do material do alvo. Então, λ_0 para o espectro produzido por um alvo de molibdênio a 35 kV (Figura 12-2) é idêntico ao λ_0 para o alvo de tungstênio na mesma voltagem (Figura 12-1).

O espectro contínuo de uma fonte de feixe de elétrons é o resultado da colisão entre os elétrons do feixe e os átomos do material do alvo. Em cada colisão, o elétron é desacelerado e um fóton de energia de raios X é produzido. A energia do fóton é igual à diferença de energia cinética do elétron antes e após a colisão. Geralmente, os elétrons no feixe são desacelerados em uma série de colisões; a perda de energia cinética resultante difere de colisão para colisão. Portanto, as energias dos fótons de raios X emitidos variam de forma contínua dentro de um considerável intervalo. A energia máxima dos fótons assim gerados corresponde à desaceleração instantânea do elétron até a energia cinética nula em uma única colisão. Para esse tipo de evento, podemos escrever

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = Ve \qquad (12\text{-}1)$$

onde Ve, o produto da voltagem de aceleração pela carga de um elétron, é a energia cinética de todos os elétrons no feixe, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. A quantidade ν_0 é a freqüência máxima da radiação que pode ser produzida por uma voltagem V, enquanto λ_0 é o limite do menor comprimento de onda para a radiação. Essa relação é conhecida como *lei de Duane-Hunt*. Fazendo a substituição numérica dos valores para as constantes e rearranjando, a Equação 12-1 torna-se

$$\lambda_0 = 12{,}398/V \qquad (12\text{-}2)$$

onde λ_0 e V têm unidades em angstrons e volts, respectivamente. É interessante observar que a Equação 12-1 fornece uma maneira direta de determinar a constante de Planck com alta precisão.

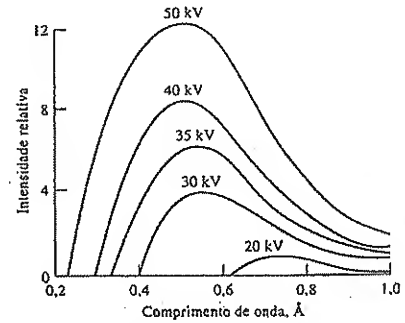


Figura 12-1 Distribuição da radiação contínua produzida em um tubo de raios X com um alvo de tungstênio. Os números acima da curva indicam as voltagens de aceleração.

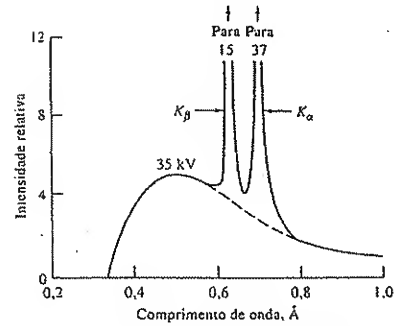


Figura 12-2 Espectro de linhas de raios X obtido com um alvo de molibdênio.

Espectros de Linhas a partir de Fontes de Feixe de Elétrons

Como mostrado na Figura 12-2, o bombardeamento de um alvo de molibdênio produz emissão de linhas intensas em cerca de 0,63 e 0,71 Å; uma série adicional de linhas ocorre em comprimentos de onda maiores no intervalo de 4 a 6 Å.

O comportamento de emissão do molibdênio é típico para todos os elementos com número atômico maior que 23; isto é, os espectros de linhas de raios X são marcantemente simples quando comparados com os espectros de emissão ultravioleta e consistem de duas séries de linhas. O grupo de comprimentos de onda menores é denominado série K e o outro série L.[4] Elementos com número atômico menor que 23 produzem somente a série K. A Tabela 12-1 apresenta os dados de comprimento de onda para o espectro de emissão de alguns elementos.

Uma segunda característica do espectro de raios X é que a voltagem mínima de aceleração necessária para a excitação das linhas para cada elemento cresce com o número atômico. Então, o espectro de linhas do molibdênio (núme-

[1] Para uma discussão mais abrangente sobre a teoria e as aplicações analíticas por raios X, veja R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. New York: Wiley, 1988; B. Dziunikowski, *Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. New York: Elsevier, 1989; H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer and E. A. Meyers, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd. ed., P. J. Elving, E. J. Meehan and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 8, Chapter 13. New York: Wiley, 1986; R. Jenkins, R. W. Gould and D. Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

[2] A radiação eletromagnética produzida pelas fontes radioativas é freqüentemente chamada de *radiação gama*. Essa radiação é indistinguível da radiação de raios X.

[3] Os três laboratórios são Brookhaven National Laboratory, Cornell High-Energy Synchrotron Radiation Laboratory e Stanford Synchrotron Radiation Laboratory. A alta intensidade e a natureza colimada dos feixes provenientes desse tipo de fonte levaram a aplicações que não podem ser realizadas pelos outros três tipos de fontes de raios X. Para uma revisão das aplicações dos raios X produzidos por luz síncrotron, veja K. W. Jones e B. M. Gordon, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 341A.

*N. de T. No Brasil, esse tipo de radiação é produzido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS – situado em Campinas, SP – http:www.lnls.br).

[4] Para os elementos mais pesados, uma série adicional de linhas (M, N e assim por diante) são encontradas em comprimentos de onda maiores. Suas intensidades são baixas, e pouco uso é feito delas. As designações K e L vêm do idioma alemão *kurtz* e *lang* para comprimentos de onda curto e longo. As designações alfabéticas subseqüentes são então feitas para os comprimentos de onda mais longos.

TABELA 12-1 Comprimentos de Onda em Unidades de Angström para as Linhas de Emissão Mais Intensas de Alguns Elementos Mais Comuns

		Série K		Série L	
Elemento	Número Atômico	α_1	β_1	α_1	β_1
Na	11	11,909	11,617	–	–
K	19	3,742	3,454	–	–
Cr	24	2,290	2,085	21,714	21,323
Rb	37	0,926	0,829	7,318	7,075
Cs	55	0,401	0,355	2,892	2,683
W	74	0,209	0,184	1,476	1,282
U	92	0,126	0,111	0,911	0,720

ro atômico = 42) desaparece se a voltagem de excitação for menor que 20 kV. Como mostra a Figura 12-1, o bombardeamento do tungstênio (número atômico = 74) não produz linhas na região de 0,1 a 1,0 Å mesmo a 50 kV. As linhas características K aparecem, entretanto, a 0,18 e 0,21 Å se a voltagem é aumentada para 70 kV.

A Figura 12-3 ilustra a relação linear entre a raiz quadrada da freqüência para uma dada linha (K ou L) e o número atômico do elemento responsável pela radiação. Essa propriedade foi primeiramente descoberta por H. G. J. Moseley em 1914.

O espectro de linhas de raios X é resultado das transições eletrônicas que envolvem os orbitais atômicos mais internos. O comprimento de onda curto da série K é produzido quando elétrons de alta energia provenientes do cátodo removem elétrons dos orbitais mais próximos do núcleo dos átomos do alvo. A colisão provoca a formação de *íons* excitados, que então emitem *quanta* de raios X quando os elétrons dos orbitais mais externos sofrem transições para ocupar o orbital vacante. Como mostrado na Figura 12-4, as linhas na série K são provenientes da transição eletrônica, dos níveis de maior energia para a camada K. A série de linhas L resulta quando um elétron deixa o segundo nível quântico principal, seja em conseqüência da ejeção por um elétron vindo do cátodo, ou pela transição de um elétron L para o nível K que acompanha a emissão do *quantum* de radiação K. É importante notar que a escala de energia na Figura 12-4 é logarítmica. Assim, a diferença de energia entre os níveis K e L é significativamente maior que a entre os níveis M e L. As linhas K, portanto, aparecem em menores comprimentos de onda. Também é importante observar que as diferenças de energia entre as transições denominadas α_1 e α_2, bem como as entre β_1 e β_2, são tão pequenas que somente são observadas linhas únicas em todos espectrômetros exceto nos de mais alta resolução (veja Figura 12-2).

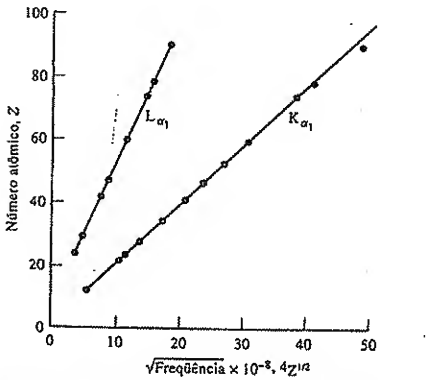


Figura 12-3 Relação entre a freqüência de emissão de raios X e o número atômico para as linhas K_{α_1} e L_{α_1}.

O diagrama de níveis de energia da Figura 12-4 é aplicável a qualquer elemento com elétrons suficientes para permitir o número de transições mostrado. As diferenças em energia entre os níveis crescem regularmente com o número atômico porque cresce a carga do núcleo; assim, a radiação de uma série K aparece nos menores comprimentos de onda para os elementos mais pesados (veja Tabela 12-1). O efeito da carga nuclear também é refletido no aumento da voltagem mínima necessária para excitar os espectros destes elementos.

É importante observar que, para todos, menos os elementos mais leves, os comprimentos de onda das linhas características de raios X são independentes do estado físico e químico do elemento, porque as transições responsáveis por essas linhas envolvem elétrons que não tomam parte na ligação química. Portanto, a posição das linhas características K_α do molibdênio é sempre a mesma independentemente se o material do alvo é o metal puro, seu sulfeto ou seu óxido.

Espectros de Linha de Fontes Fluorescentes

Uma outra forma conveniente de produzir um espectro de linhas é irradiar o elemento ou um de seus compostos com a radiação contínua de um tubo de raios X. Esse processo será considerado em uma próxima seção.

Espectros de Fontes Radioativas

A radiação X é freqüentemente produzida no processo de decaimento radioativo. Os *raios gama*, que são indistinguíveis dos raios X, são produzidos por reações intranucleares. Muitos dos processos de emissão α e β (veja Seção 32A-2) deixam o núcleo em um estado excitado; então, o núcleo libera um ou mais *quanta* de raios gama ao retornar ao seu estado fundamental. A *captura de elétrons*, ou *captura K*, também produz radiação X. Esse processo envolve a captura de um elétron K (menos comumente, um elétron L ou um M) pelo núcleo e a formação de um elemento com número atômico uma unidade menor. Como resultado da captura K, as transições eletrônicas para o orbital vacante vão ocorrer,

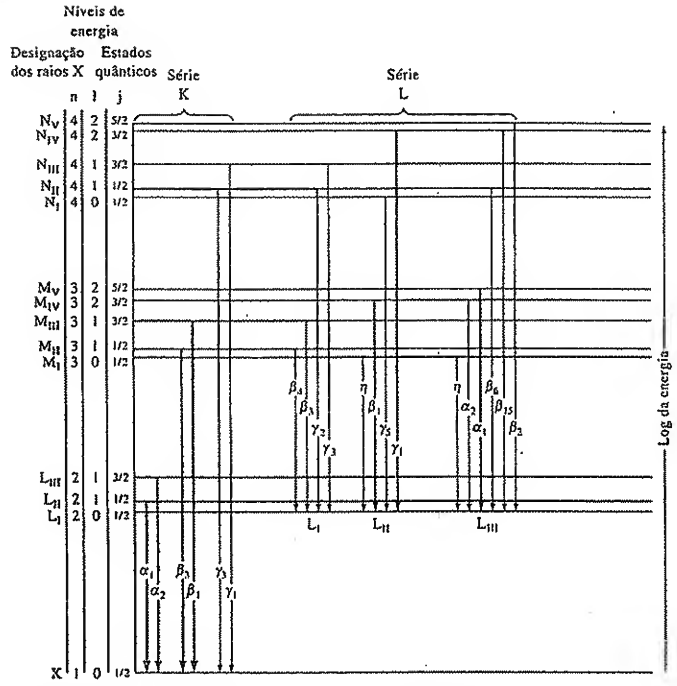


Figura 12-4 Diagrama parcial de níveis de energia mostrando as transições comuns que produzem raios X. As linhas mais intensas são indicadas pelas setas mais grossas.

e é observado o espectro de linhas de raios X do novo elemento formado. As meias-vidas dos processos de captura K vão de alguns minutos até muitos milhares de anos.

Os isótopos radioativos produzidos artificialmente fornecem uma fonte simples de radiação monoenergética para algumas aplicações analíticas. O exemplo mais conhecido é o do ferro-55, que decai por reação de captura K com meia-vida de 2,6 anos:

$$^{55}Fe \rightarrow {}^{54}Mn + h\nu$$

A linha K_α do manganês resultante aparece a 2,1 Å e tem sido útil como fonte para métodos de fluorescência e absorção. A Tabela 12-2 lista algumas das fontes radioisotópicas artificiais mais comuns para uso em espectroscopia de raios X.

12A-2 Espectros de Absorção

Quando um feixe de raios X passa através de uma camada fina de matéria, sua intensidade geralmente diminui em conseqüência da absorção e do espalhamento. O efeito do espalhamento para todos os elementos, menos os mais leves, é normalmente pequeno e pode ser desprezado nas regiões de comprimento de onda onde ocorre uma absorção apreciável. Como mostra a Figura 12-5, o espectro de absorção de um elemento, assim como o espectro de emissão, é simples e consiste de poucos picos bem-resolvidos de absorção. Novamente neste caso, os comprimentos de onda dos picos são característicos dos elementos e são praticamente independentes do seu estado químico.

Uma peculiaridade dos espectros de absorção é o aparecimento de descontinuidades pronunciadas, denominadas *arestas de absorção*, nos comprimentos de onda imediatamente além dos máximos de absorção.

O Processo de Absorção

A absorção de um *quantum* de raios X provoca a ejeção de um dos elétrons mais internos de um átomo e a conseqüente produção de um íon excitado. Nesse processo, toda a energia $h\nu$ da radiação é dividida entre a energia cinética do elétron (o *fotoelétron*) e a energia potencial do íon excitado. A maior probabilidade de absorção aparece quando o

TABELA 12-2 Fontes Radioisotópicas Artificiais Comuns para a Espectroscopia de Raios X

Fonte	Processo de Decaimento	Meia-vida	Tipo de Radiação	Energia, keV
$^{3}_{1}$H-Ti[a]	β^-	12,3 anos	Contínuo	3 – 10
			Raios X da raia K de Ti	4 – 5
$^{55}_{26}$Fe	EC[b]	2,7 anos	Raios X da raia K de Mn	5,9
$^{57}_{27}$Co	EC	270 dias	Raios X da raia K de Fe	6,4
			Raios γ	14, 122, 136
$^{109}_{48}$Cd	EC	1,3 anos	Raios X da raia K de Ag	22
			Raios γ	88
$^{125}_{53}$I	EC	60 dias	Raios X da raia K de Te	27
			Raios γ	35
$^{147}_{61}$Pm-Al	β^-	2,6 anos	Contínuo	12 – 45
$^{210}_{82}$Pb	β^-	22 anos	Raios X da raia L de Bi	11
			Raios γ	47

[a] Trítio adsorvido sobre titânio metálico não-radioativo.
[b] Captura de elétrons.

quantum de energia é exatamente igual à energia necessária para remover o elétron até exatamente a periferia do átomo (isto é, quando a energia cinética do elétron ejetado tende a zero).

O espectro de absorção do chumbo, mostrado na Figura 12-5, apresenta quatro picos, o primeiro ocorrendo a 0,14 Å. A energia do *quantum* correspondente a esse comprimento de onda é exatamente a energia necessária para ejetar o elétron K de mais alta energia do elemento; imediatamente além desse comprimento de onda, a energia da radiação é insuficiente para remover o elétron K, e ocorre um decréscimo abrupto da absorção. Em comprimentos de onda menores que 0,14 Å, a probabilidade de interação entre o elétron e a radiação diminui gradualmente; isso resulta em um decréscimo suave na absorção. Nessa região, a energia cinética do fotoelétron ejetado aumenta continuamente com o decréscimo do comprimento de onda.

Os picos adicionais em comprimentos de onda maiores correspondem à remoção de um elétron do átomo de chumbo do nível de energia L. Existem três conjuntos de linhas L, com energias ligeiramente diferentes (veja a Figura 12-4), fazendo com que três picos sejam observados. Um outro conjunto de picos, provenientes da ejeção de elétrons M, está localizado em comprimentos de onda ainda maiores.

A Figura 12-5 também mostra a aresta de absorção da prata, que ocorre a 0,485 Å. O pico da prata ocorre em comprimento de onda mais alto refletindo o número atômico menor deste elemento, quando comparado ao do chumbo.

Coeficiente de Absorção de Massa

A lei de Beer é aplicável à absorção da radiação X, da mesma forma que para outros tipo de radiação eletromagnética; então, podemos escrever

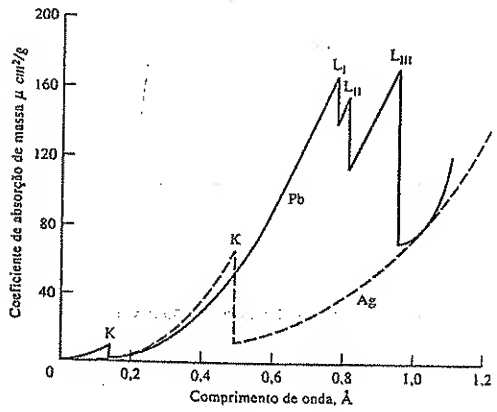


Figura 12-5 Espectro de absorção dos raios X para o chumbo e a prata.

$$\ln \frac{P_0}{P} = \mu x$$

onde x é a espessura da amostra em centímetros e P e P_0 são as potências dos feixes transmitido e incidente. A constante μ é chamada de *coeficiente de absorção linear* e é característico do elemento, bem como do número de átomos desse tipo presentes no caminho percorrido pelo feixe. Uma forma mais conveniente da lei de Beer é

$$\ln \frac{P_0}{P} = \mu_M \rho x \qquad (12\text{-}3)$$

onde ρ é a densidade da amostra e μ_M é o *coeficiente de absorção de massa*, uma quantidade que é *independente* do estado físico e químico do elemento. Então, o coeficiente de absorção de massa para o bromo tem o mesmo valor tanto no HBr gasoso como no bromato de sódio sólido. Observe que o coeficiente de absorção de massa tem como unidade cm^2/g.

Os coeficientes de absorção de massa são funções aditivas das frações, em peso, dos elementos contidos na amostra. Então

$$\mu_M = W_A\mu_A + W_B\mu_B + W_C\mu_C + \ldots \qquad (12\text{-}4)$$

onde μ_M é o coeficiente de absorção de massa da amostra contendo W_A, W_B e W_C frações em peso dos elementos A, B e C. Os termos μ_A, μ_B e μ_C são respectivamente os coeficientes de absorção de massa para cada um dos elementos. Tabelas de coeficientes de absorção de massa para todos os elementos em vários comprimentos de onda podem ser encontradas em muitos manuais e monografias.[5]

12A-3 Fluorescência de Raios X

A absorção de raios X produz íons eletronicamente excitados que retornam ao estado fundamental por transições que envolvem elétrons de níveis de energia mais alta. Então, um íon excitado com uma vacância na camada K é produzido quando chumbo absorve radiação de comprimentos de onda menores que 0,14 Å (Figura 12-5); após um curto período, o íon retorna ao seu estado fundamental, por meio de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X (fluorescência) de comprimento de onda idêntico àquele resultante da excitação produzida pelo bombardeamento com elétrons. Entretanto, os comprimentos de onda das linhas de fluorescência são sempre um pouco maiores que os comprimentos de onda das arestas de absorção correspondentes, porque a absorção requer a remoção completa do elétron (isto é, a ionização), enquanto a emissão envolve transições de um elétron de um nível mais alto de energia do átomo. Por exemplo, a aresta de absorção K da prata ocorre a 0,485 Å, enquanto que as linhas de emissão K para esse elemento têm comprimentos de onda de 0,497 e 0,559 Å. Quando a fluorescência é excitada pela radiação de um tubo de raios X, a voltagem de operação deve ser suficientemente grande para que o comprimento de onda inicial λ_0 (Equação 12-2) seja menor que a da aresta de absorção do elemento cujo espectro se deseja excitar. Assim, para gerar as linhas K para a prata, a voltagem do tubo precisa ser (Equação 12-2)

$$V \geq \frac{12398 \text{ V} \cdot \cancel{\text{Å}}}{0{,}485 \cancel{\text{Å}}} = 25.560 \text{ V ou } 25{,}6 \text{ kV}$$

[5] Por exemplo, E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 2nd. ed., pp. 972-976. New York: Plenum Press, 1975.

12A-4 Difração de Raios X

Da mesma forma que para as outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração.

Lei de Bragg

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ, uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não-espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada (Figura 12-6). O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe da mesma maneira que a radiação visível é difratada por uma rede de reflexão (Seção 7C-2). As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento ente as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

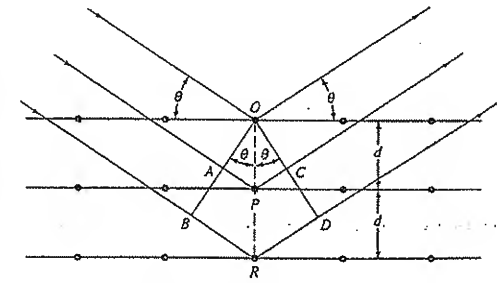


Figura 12-6 Difração de raios X por um cristal.

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração dos raios X por cristais como está mostrado na Figura 12-6. Nesse tratamento, um feixe estreito de radiação atinge a superfície do cristal em um ângulo u; o espalhamento ocorre como conseqüência da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R. Se a distância

$$AP + PC = n\lambda$$

onde n é um inteiro, a radiação espalhada estará em fase em OCD, e parecerá que o cristal refletiu a radiação X. Porém

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta \qquad (12\text{-}5)$$

onde d é a distância interplanar do cristal. Assim, podemos escrever que as condições para interferência construtiva do feixe no ângulo θ são

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \qquad (12\text{-}6)$$

A Equação 12-6 é chamada de *equação de Bragg* e é de fundamental importância. Observe que os raios X parecem ser refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição de que

$$\text{sen}\,\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Em todos os outros ângulos, ocorre a interferência destrutiva.

12B COMPONENTES DOS INSTRUMENTOS

A absorção, a emissão, a fluorescência e a difração de raios X encontram aplicação na química analítica. Os instrumentos para essas aplicações contêm componentes que são análogos, em suas funções, aos cinco componentes dos instrumentos para medidas em espectroscopia óptica; esses componentes incluem uma fonte, um dispositivo para restringir o intervalo de comprimento de onda da radiação incidente, um porta-amostras, um detector de radiação ou transdutor e um processador de sinais e um dispositivo de saída. Esses componentes são consideravelmente diferentes, nos seus detalhes, de seus similares ópticos. Suas funções, entretanto, são as mesmas, e a forma pelas quais eles são combinados para montar os instrumentos são freqüentemente similares aos mostrados na Figura 7-1 (página 140).

Como para os instrumentos ópticos, tanto o fotômetro, como o espectrofotômetro de raios X, são encontrados, o primeiro usando filtros e o segundo usando monocromadores para selecionar a radiação proveniente da fonte. Um terceiro método está disponível para a obtenção de informação sobre porções isoladas do espectro de raios X. Neste caso, o isolamento é conseguido pelo uso de dispositivos eletrônicos que têm poder de discriminar entre as várias partes de um espectro baseando-se na *energia* em vez de no *comprimento de onda* da radiação. Assim, os instrumentos de raios X são quase sempre descritos como *instrumentos de comprimento de onda dispersivo* ou *instrumentos dispersivos de energia*, dependendo do método pelo qual os espectros são resolvidos.

12B-1 Fontes

Nos instrumentos de raios X, três tipos de fontes podem ser encontrados: tubos, radioisótopos e fontes fluorescentes secundárias.

O Tubo de Raios X

A fonte mais comum para o trabalho analítico é o tubo de raios X (algumas vezes também chamado de *tubo de Coolidge*), que tem uma grande variedade de formas; um de seus desenhos está apresentado na Figura 12-7. Uma fonte de raios X é um tubo sob alto vácuo no qual é montado um cátodo constituído de filamento de tungstênio e um ânodo volumoso. O ânodo geralmente é feito de um bloco pesado de cobre com o alvo metálico depositado ou incrustado na superfície do cobre. Os materiais do alvo incluem metais como tungstênio, cromo, cobre, molibdênio, ródio, escândio, prata, ferro e cobalto. São usados circuitos separados para aquecer o filamento e para acelerar os elétrons contra o alvo. O circuito de aquecimento fornece meios para o controle da intensidade dos raios X emitidos, enquanto que o potencial de aceleração determina a sua energia, ou comprimento de onda. Em trabalhos quantitativos, ambos os circuitos devem operar com fonte de potência estabilizada, com controle de corrente ou potencial de cerca de 0,1%.

A produção de raios X pelo bombardeamento de elétrons é um processo altamente ineficiente. Menos de 1% da potência elétrica é convertida em potência radiante, o remanescente é dissipado sob forma de calor. Em conseqüência, até recentemente, nos tubos de raios X, era requerido o resfriamento do ânodo com o uso de água. Com os equipamentos modernos, entretanto, o resfriamento é quase sempre

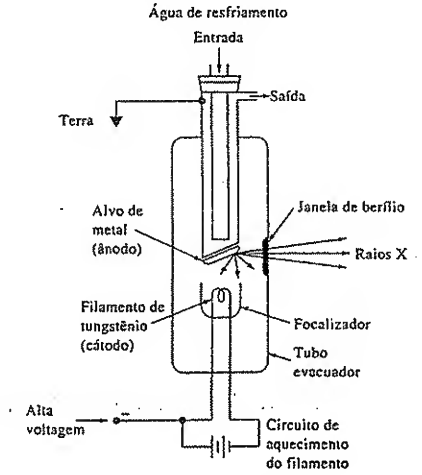


Figura 12-7 Esquema de um tubo de raios X.

desnecessário porque os tubos podem operar em potências significativamente menores que os primeiros. Essa redução em potência tornou-se possível pela alta sensibilidade dos modernos transdutores de raios X.

Radioisótopos

Uma variedade de substâncias radioativas tem sido usada como fonte em métodos de fluorescência e absorção de raios X (veja a Tabela 12-2). Geralmente, o radioisótopo é encapsulado para prevenir a contaminação do laboratório e protegido para que a radiação seja absorvida em todas, exceto algumas, direções determinadas.

Muitas das melhores fontes radioativas fornecem espectros de linhas simples, outras produzem um contínuo (veja a Tabela 12-1). Por causa da forma das curvas de absorção de raios X, um determinado isótopo pode ser adequado para a excitação da fluorescência ou para estudos de absorção por uma variedade de elementos. Por exemplo, uma fonte que produz uma linha na região entre 0,3 e 0,47 Å é adequada para estudos de fluorescência ou absorção envolvendo a aresta de absorção K para a prata (veja a Figura 12-5). A sensibilidade aumenta quando o comprimento de onda de uma linha da fonte é próximo da aresta de absorção. Partindo desse ponto de vista, o iodo-125 com uma linha em 0,46 Å é o ideal para a determinação da prata.

Fontes de Fluorescência Secundária

Em algumas aplicações, o espectro de fluorescência de um elemento que foi excitado pela radiação de um tubo de raios X serve como fonte para estudos de fluorescência ou absorção. Esse arranjo tem a vantagem de eliminar o contínuo emitido pela fonte primária. Por exemplo, um tubo de raios X com alvo de tungstênio (Figura 12-1) pode ser usado para excitar as raias K_α e K_β do molibdênio (Figura 12-2). O espectro de fluorescência resultante será similar ao espectro da Figura 12-2, exceto pelo fato de que o contínuo estará ausente.

12B-2 Filtros para Raios X

Em muitas aplicações, é desejável empregar um feixe de raios X que tenha intervalo de comprimentos de onda restrito. Como na região do visível, tanto os filtros como os monocromadores podem ser usados com essa finalidade.

A Figura 12-8 ilustra uma técnica comum para produzir um feixe relativamente monocromático, com o uso de um filtro. Neste caso, a linha K_β e a maior parte do contínuo emitido pelo alvo de molibdênio são removidas por um filtro de zircônio com espessura de cerca de 0,01 cm. A linha K_α pura fica então disponível para as finalidades analíticas. Muitas outras combinações filtro-alvo desse tipo têm sido desenvolvidas, cada qual servindo para isolar uma linha intensa do elemento-alvo. A radiação monocromática produzida desta forma é muito usada em estudos de difração de raios X. A escolha dos comprimentos de onda disponíveis

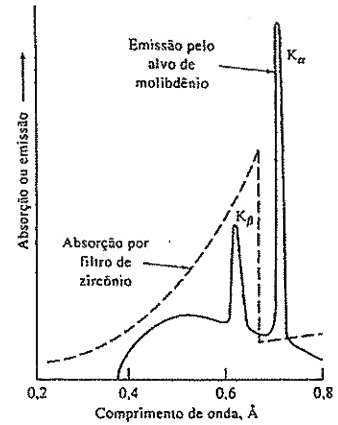


Figura 12-8 Uso de um filtro para produzir radiação monocromática.

para essa técnica está limitada pelo número relativamente pequeno de combinações filtro-alvo disponíveis.

A filtragem da radiação contínua proveniente de um tubo de raios X é também possível usando tiras finas de metal. Como nos filtros de vidro para a radiação visível, são transmitidas bandas relativamente largas e com atenuação significativa do comprimento de onda desejado.

12B-3 Monocromadores de Raios X

A Figura 12-9 mostra os componentes essenciais de um espectrômetro de raios X. O monocromador consiste de um par de colimadores de feixe, que tem a mesma função que as fendas nos instrumentos ópticos, e um elemento dispersor. O último é um monocristal montado em um *goniômetro* ou placa rotatória que permite a variação e determinação precisa do ângulo θ entre a face do cristal e o feixe incidente colimado. A partir da Equação 12-6, torna-se evidente que, em uma determinada posição angular do goniômetro, somente poucos comprimentos de onda são difratados (λ, $\lambda/2$, $\lambda/3$, . . . λ/n onde $\lambda = 2d$ sen θ).

Para produzir um espectro, é necessário que o colimador do feixe de saída e o detector sejam montados em uma segunda placa que gira à velocidade duas vezes maior em relação à primeira; isto é, enquanto o cristal gira de um ângulo θ, o detector deve mover-se simultaneamente por um ângulo 2θ. Claramente, o espaçamento interplanar d para o cristal deve ser precisamente conhecido (Equação 12-6).

Os colimadores para os monocromadores de raios X normalmente consistem de uma série de placas metálicas com pequeno espaço entre elas ou tubos que absorvem todos os raios, menos os paralelos.

A radiação X mais longa que 2 Å é absorvida pelos constituintes da atmosfera. Então, quando são requeridos

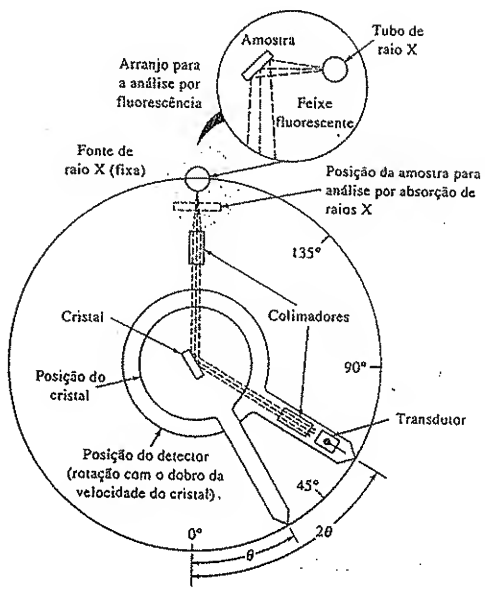


Figura 12-9 Monocromador e detector de raios X. Note que o ângulo do detector com relação ao feixe (2θ) é duas vezes aquele da face do cristal. Para a análise por absorção, a fonte é um tubo de raios X, e a amostra está localizada no feixe como mostrado. Para o trabalho com emissão, a amostra torna-se uma fonte fluorescente de raios X como mostrado no destaque.

comprimentos de onda mais longos, emprega-se normalmente um fluxo contínuo de hélio através do compartimento da amostra e do monocromador. Alternativamente, essas áreas podem ser evacuadas por bombeamento.

A perda da intensidade é alta no monocromador equipado com um cristal plano porque cerca de 99% da radiação é suficientemente divergente para ser absorvida no colimador. Aumentos de intensidade, por um fator de mais de dez, têm sido obtidos pelo uso de cristais de superfície curva que age não somente difratando mas também focalizando o feixe divergente da fonte na saída do colimador.

Como ilustrado na Tabela 12-1, as linhas de raios X mais importantes em analítica ficam na região entre 0,1 e 10 Å. Uma consideração usando os dados da Tabela 12-3, entretanto, leva à conclusão de que nenhum monocristal dispersa satisfatoriamente a radiação sobre todo esse intervalo. Em conseqüência, um monocromador de raios X deve ser feito

TABELA 12-3 Propriedades dos Cristais Difratantes Típicos

Cristal	Espaçamento da Rede Cristalina d, Å	Intervalo de Comprimento de Onda[a], Å $\lambda_{máx}$	$\lambda_{mín}$	Dispersão $d\theta/d\lambda$, grau/Å em $\lambda_{máx}$	em $\lambda_{mín}$
Topázio	1,356	2,67	0,24	2,12	0,37
LiF	2,014	3,97	0,35	1,43	0,25
NaCl	2,820	5,55	0,49	1,02	0,18
EDDT[b]	4,404	8,67	0,77	0,65	0,11
ADP[c]	5,325	10,50	0,93	0,54	0,09

[a] Baseado na suposição de que o intervalo de medida de 2θ vai de 160° para $\lambda_{máx}$ até 10° para $\lambda_{mín}$.
[b] *d*-tartarato de etilenodiamina.
[c] Diidrogenofosfato de amônio.

de dois (ou preferencialmente mais) cristais intercambiáveis.

O intervalo útil de comprimentos de onda para um cristal é determinado pelo seu espaçamento reticular d e os problemas associados com a detecção de radiação quando 2θ se aproxima de zero ou 180 graus. Quando um monocromador é posicionado em ângulos de 2θ que são muito menores que 10 graus, a quantidade de radiação policromática espalhada na superfície do cristal torna-se proibitivamente alta. Geralmente valores de 2θ maiores que cerca de 160 graus não podem ser medidos porque a localização da fonte impede o posicionamento do detector nestes ângulos (veja a Figura 12-9). Os valores mínimo e máximo de $\lambda_{máx}$ na Tabela 12-3 são determinados a partir dessas limitações.

Pode ser visto, na Tabela 12-3, que um cristal com um espaçamento de retículo grande, tal como no diidrogenofosfato de amônio, apresenta uma faixa de comprimentos de onda muito maior que um cristal em que essa variável é pequena. A vantagem de valores grandes de d é compensada pela conseqüente baixa dispersão. Esse efeito pode ser visto pela diferenciação da Equação 12-6, que leva a

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d\cos\theta}$$

Aqui, $d\theta/d\lambda$, uma medida da dispersão, é inversamente proporcional a d. A Tabela 12-3 fornece dados de dispersão para os vários cristais em seus comprimentos de onda máximo e mínimo. A baixa dispersão do diidrogenofosfato de amônio impede seu uso nas regiões de baixo comprimento de onda; então, um cristal, como topázio ou fluoreto de lítio, serve como substituto.

12B-4 Transdutores de Raios X e Processadores de Sinal

Os antigos equipamentos de raios X empregavam emulsões fotográficas para a detecção e medidas da radiação. Entretanto, por razões de conveniência, velocidade e exatidão, os instrumentos modernos estão equipados com transdutores que convertem a energia radiante em um sinal elétrico. Três tipos de transdutores são encontrados: transdutores a gás, contadores de cintilação e transdutores de semicondutores. Antes de considerar como cada um desses dispositivos funciona, é conveniente discutir a *contagem de fótons*, um método de processamento de sinais que é freqüentemente usado com os transdutores de raios X, bem como detectores de radiação de fontes radioativas (Capítulo 32). Como foi mencionado anteriormente (Seção 7 F-1), a contagem de fótons também é usada na espectroscopia ultravioleta e visível.

Contagem de Fótons

Em contraste com os diferentes detectores fotoelétricos que já consideramos, os detectores de raios X normalmente operam como *contadores de fótons*. Os pulsos individuais de carga são produzidos quando os *quanta* de radiação são absorvidos pelos transdutores e são contados; a intensidade do feixe é então registrada digitalmente como o número de contagens por unidade de tempo. A contagem de fótons requer tempo de resposta curto para o transdutor e processador de sinal, de forma que os fótons individuais que chegam possam ser precisamente transduzidos e gravados. Além disso, a técnica é aplicável somente a feixes com intensidade relativamente baixa. Quando a intensidade do feixe cresce, os pulsos de fótons começam a se superpor e somente pode ser medido um estado de corrente estacionária, que representa uma média do número de pulsos por segundo. Se o tempo de resposta do transdutor é longo, a superposição de pulsos ocorre em intensidades de fótons relativamente baixas. Quando o tempo de resposta torna-se menor, o transdutor é capaz de detectar os fótons individuais sem a superposição de pulsos.

Para fontes de radiação fracas, o contador de fótons geralmente fornece dados de intensidade mais precisos que os obtidos pela medida da corrente média. O aumento pode ser creditado ao fato de que, em geral, o sinal dos pulsos é substancialmente maior que os pulsos provenientes do ruído de fundo da fonte, transdutor e partes eletrônicas; a separação do sinal do ruído pode ser então obtida com um *discriminador de altura de pulso*, um dispositivo eletrônico que será discutido em uma seção posterior.

A contagem de fótons é usada em trabalhos de raios X porque a intensidade das fontes disponíveis quase sempre é baixa. A isso soma-se o fato de que a contagem de fótons permite que os espectros sejam obtidos sem o uso de um monocromador. Essa propriedade é considerada na seção dedicada aos sistemas de energia dispersiva.

Transdutores a Gás

Quando a radiação X passa através de um gás inerte, como argônio, xenônio ou criptônio, ocorrem interações que produzem um grande número de íons gasosos positivos e elétrons (pares de íons) para cada um dos *quanta* de raios X. Três tipos de transdutores de raios X, denominados *câmaras de ionização*, *contadores proporcionais* e *tubos Geiger*, estão baseados no aumento da condutividade resultante desse fenômeno.

Um transdutor a gás típico está reproduzido de forma esquemática na Figura 12-10. A radiação entra na câmara através de uma janela transparente de mica, berílio, alumínio ou Mylar. Cada fóton de radiação X pode interagir com um átomo de argônio provocando a perda de um dos seus elétrons mais externos. Esse *fotoelétron* tem alta energia cinética, que é igual à diferença entre a energia do fóton de raios X e a energia de ligação do elétron ao átomo de argônio. O fotoelétron então perde o excesso de energia cinética pela ionização de muitas centenas de átomos adicionais do gás. Sob a influência de um potencial aplicado, os elétrons móveis migram na direção do filamento do ânodo central enquanto os cátions de movimento mais lento são atraídos pelo cátodo cilíndrico de metal.

A Figura 12-11 mostra o efeito do potencial aplicado sobre o número de elétrons que atinge o ânodo de um transdutor a gás para cada um dos fótons de raios X que entra no sistema. Três regiões de voltagem características estão indicadas. No potencial menor que V_1, a força de aceleração sobre os pares de íons é pequena, e a velocidade com a qual as espécies positivas e negativas se separam é insuficiente para impedir a recombinação parcial. Como conseqüência, o número de elétrons que atingem o ânodo é menor que o número inicialmente produzido pela radiação incidente.

Na *região de câmara de ionização* entre V_1 e V_2, o número de elétrons que atingem o ânodo é razoavelmente constante e representa o número total formado por um único fóton.

Na *região de contador proporcional* entre V_3 e V_4, o número total de elétrons cresce rapidamente com o potencial aplicado. Esse aumento é resultado da produção de pares de íons secundários causados pela colisão entre os elétrons acelerados e as moléculas de gás, o resultado é a amplificação (*amplificação por gás*) da corrente de íons.

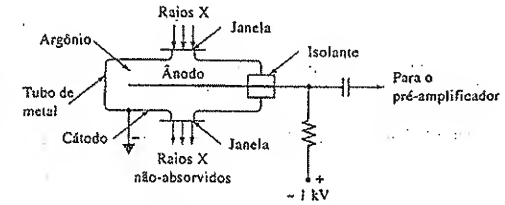


Figura 12-10 Corte transversal em um detector a gás.

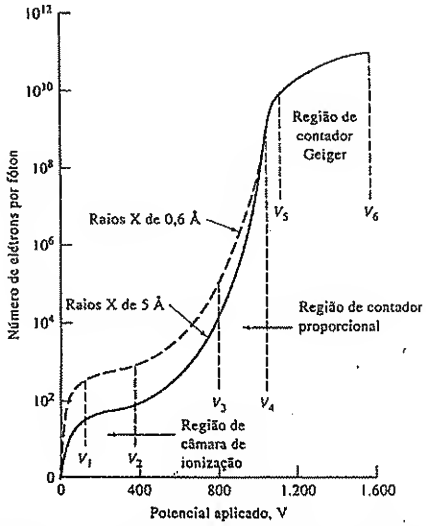


Figura 12-11 Amplificação por gás para os vários tipos de detectores a gás.

No *intervalo Geiger* de V_5 até V_6, a amplificação do pulso elétrico é enorme, mas limitada pelo espaço de cargas positivas criadas quando os elétrons de movimento rápido migram para longe dos íons positivos lentos. Devido a esse efeito, o número de elétrons que atinge o ânodo é independente do tipo e da energia que tem a radiação incidente e, em vez disso, é governado pela geometria e pressão do gás do tubo.

A Figura 12-11 também mostra que um número maior de elétrons é produzido pela radiação mais energética de 0,6 Å do que a de comprimento de onda mais longo de 5 Å. Assim, o tamanho do pulso (altura do pulso) é maior para os raios X de alta freqüência que para os de baixa freqüência.

O Tubo Geiger

O tubo Geiger é um transdutor a gás que opera na região de voltagem entre V_5 e V_6 na Figura 12-11; neste caso, a amplificação por gás é maior que 10^9. Cada fóton produz uma avalanche de elétrons e cátions; as correntes resultantes são grandes e relativamente fáceis de detectar e de medir.

A condução de eletricidade através da câmara que opera na região Geiger, bem como na região proporcional, não é contínua porque o espaço de cargas mencionado anteriormente elimina o fluxo de elétrons para o ânodo. O efeito resultante é um pulso momentâneo de corrente seguido por um intervalo durante o qual o tubo não conduz. Antes que a condução possa ocorrer novamente, esse espaço de cargas deve ser dissipado pela migração dos cátions para as paredes da câmara. Durante esse *tempo morto*, quando o tubo é não-condutor, a resposta à radiação é impossível, o tempo morto representa então o limite mínimo no tempo de resposta do tubo. Normalmente, o tempo morto de um tubo Geiger está no intervalo de 50 a 200 μs.

Os tubos Geiger normalmente são preenchidos com argônio; também está presente uma baixa concentração de um gás *supressor* orgânico, freqüentemente álcool ou metano, para minimizar a produção de elétrons secundários quando os cátions batem nas paredes da câmara. O tempo de vida de um tubo é limitado a cerca de 10^8 a 10^9 contagens, tempo após o qual supressor deve ser reposto.

Com um tubo Geiger a intensidade da radiação é determinada pela contagem dos pulsos de corrente. O dispositivo é aplicável a todos os tipos de radiação X e nucleares. Entretanto, não apresenta um intervalo de contagem muito grande, em relação a outros detectores, por causa do seu tempo morto relativamente longo; por isso, seu uso em espectrômetros de raios X é limitado. Embora as aplicações quantitativas dos transdutores tubo Geiger tenham decrescido, transdutores desse tipo continuam sendo encontrados principalmente quando a portabilidade é importante.

Contadores Proporcionais

O contador proporcional é um transdutor a gás que opera na região de voltagem de V_3 a V_4 na Figura 12-11. O pulso produzido por um fóton é amplificado por um fator de 500 a 10.000, mas o número de íons positivos produzidos é pequeno o suficiente para que o tempo morto seja somente de 1 μs. Em geral, os pulsos de um tubo contador proporcional devem ser amplificados antes da contagem.

O número de elétrons por pulso, que é proporcional à *altura do pulso*, produzido na região proporcional depende diretamente da energia e, portanto da *freqüência*, da radiação incidente. Um contador proporcional pode tornar-se sensível a um intervalo restrito de freqüências de raios X empregando-se um *analisador de altura de pulso*, que conta o pulso somente se a sua amplitude cair dentro de certos limites. Um analisador de altura de pulso na realidade permite a seleção eletrônica da radiação, sua função é semelhante à do monocromador.

Contadores proporcionais são largamente usados nos espectrômetros de raios X.

Câmaras de Ionização

As câmaras de ionização são operadas no intervalo de voltagem que vai de V_1 a V_2 na Figura 12-11. Nesse caso, as correntes são pequenas (tipicamente de 10^{-13} a 10^{-16} A) e relativamente independentes da voltagem aplicada. As câmaras de ionização não são utilizadas em espectrometria de raios X pela sua baixíssima sensibilidade. Porém, elas têm aplicação em medidas radioquímicas, que serão consideradas no Capítulo 32.

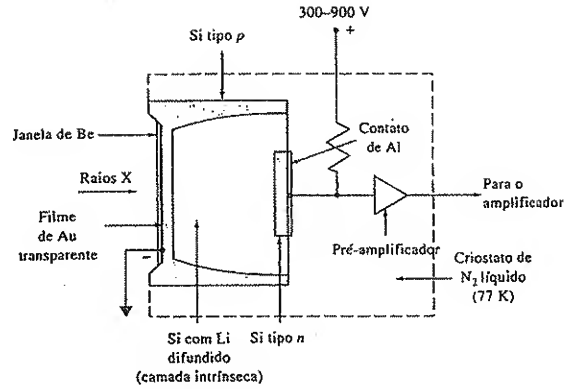


Figura 12-12 Corte transversal vertical de um detector de silício com lítio difundido para os raios X e radiações de fontes radioativas.

Contadores de Cintilação

A luminescência produzida quando a radiação atinge um material fosforescente representa um dos métodos mais antigos de detecção de radioatividade e de raios X, e um dos mais modernos também. Nas antigas aplicações, a técnica envolvia a contagem manual de *flashes* que resultavam quando os fótons individuais ou partículas radioativas atingiam uma tela de sulfeto de zinco. O tédio de se efetuar a contagem dos *flashes* individuais a olho nu levou Geiger a desenvolver os transdutores a gás, que não são somente mais convenientes e confiáveis, mas também respondem melhor à radiação. Entretanto, o advento dos tubos fotomultiplicadores (Seção 7E-2) e de melhores materiais fosforescentes reverteram essa tendência, e os contadores de cintilação (ou cintiladores) tornaram-se um dos mais importantes métodos para a detecção da radiação.

O detector mais moderno e mais usado consiste em um cristal transparente de iodeto de sódio que foi ativado pela introdução de 0,2% de iodeto de tálio. Freqüentemente, o cristal é moldado na forma de um cilindro de 3 a 4 polegadas em cada dimensão; uma das superfícies planas fica de frente para o cátodo de um tubo fotomultiplicador. Quando a radiação incidente atravessa o cristal, sua energia é primeiramente perdida no cintilador; essa energia é subseqüentemente liberada na forma de fótons de radiação fluorescente. Muitos milhares de fótons com comprimento de onda de cerca de 400 nm são produzidos para cada partícula ou fóton primário em um período de cerca de 0,25 μs que é o *tempo morto*. O tempo morto do contador de cintilação é então significativamente menor que o tempo morto de um detector a gás.

Os *flashes* de luz produzidos pelo cristal cintilador são transmitidos para o fotocátodo de um tubo fotomultiplicador e são convertidos em pulsos elétricos que podem ser amplificados e contados. Uma característica importante dos cintiladores é que o número de fótons produzidos em cada *flash* é proporcional à energia da radiação incidente. Assim, a incorporação de um analisador de altura de pulso para monitorar de saída de um contador de cintilação constitui a base dos fotômetros dispersivos de energia, que serão discutidos posteriormente.

Além dos cristais de iodeto de sódio, é usada uma variedade de cintiladores orgânicos, tais como estilbeno, antraceno e terfenil. Na forma cristalina, esses compostos têm tempo de decaimento de 0,01 a 0,1 μs. Cintiladores orgânicos líquidos também foram desenvolvidos e são usados com vantagens porque exibem uma menor auto-absorção da radiação do que os sólidos. Um exemplo de um cintilador líquido é o *p*-terfenil em tolueno.

Transdutores de Semicondutor

Os transdutores de semicondutor têm assumido maior importância como detectores de radiação X. Esses dispositivos são algumas vezes chamados de detectores de *silício com lítio difundido* Si(Li), ou *detectores de germânio com lítio difundido* Ge(Li).

A Figura 12-12 ilustra uma forma de detector de lítio difundido, que é feito a partir de um disco composto de camadas de silício cristalino. Existem três camadas no cristal, uma camada de semicondutor do tipo *p* que recebe os raios X da fonte, uma zona central *intrínseca* e uma camada tipo *n*. A face mais externa da camada tipo *p* é coberta com uma camada fina de ouro para fazer o contato elétrico; quase sempre ela também é coberta com uma fina janela de berílio que é transparente aos raios X. O sinal de saída é tomado na camada de alumínio que recobre o silício tipo *n*; essa saída é levada a um pré-amplificador com um fator de amplificação de cerca de 10. O pré-amplificador é freqüentemente um transistor de efeito de campo (FET) que é parte integral do detector.

Um detector com lítio difundido é formado pelo depósito de vapor de lítio sobre a superfície de um cristal de silício dopado tipo *p*. Sob aquecimento de 400 a 500°C, o lítio

difunde-se no cristal; como esse elemento perde elétrons facilmente, sua presença converte a região tipo *p* em uma região tipo *n*. Enquanto a temperatura permanece elevada, é aplicado um potencial cc através do cristal para provocar a saída dos elétrons da camada de lítio e lacunas da camada tipo *p*. A corrente através da junção *pn* requer a migração, ou difusão, dos *íons* lítio na camada *p* e a formação da camada intrínseca na qual os íons lítio substituem as lacunas perdidas por condução. Sob resfriamento, essa camada central tem alta resistência relativamente às outras camadas porque os íons lítio no meio são menos móveis que as lacunas que eles deslocaram.

A camada intrínseca de um detector de silício tem funcionamento análogo ao do argônio no transdutor a gás. Inicialmente, a absorção de um fóton resulta na formação de um fotoelétron altamente energético, que então perde sua energia cinética pela elevação de muitos milhares de elétrons do silício para a banda de condução; o resultado é um acréscimo acentuado na condutividade. Quando um potencial é aplicado através do cristal, um pulso de corrente acompanha a absorção de cada fóton. Assim como em um detector proporcional, o tamanho do pulso é diretamente proporcional à energia dos fótons absorvidos. Entretanto, diferentemente ao detector proporcional, não acontece a amplificação secundária do pulso.

Como mostrado na Figura 12-12, o detector e o pré-amplificador de um detector com lítio difundido devem ser termostatizados na temperatura de nitrogênio líquido (77 K) para diminuir o ruído eletrônico a um nível tolerável. Os detectores Si(Li) originais tinham que ser resfriados durante o tempo todo porque, na temperatura ambiente, os átomos de lítio poderiam difundir-se através do silício degradando o desempenho do detector. Detectores modernos de Si(Li) somente precisam ser resfriados durante o uso.

O germânio é usado no lugar do silício para obter detectores de lítio difundido para o uso na detecção de radiação de comprimentos de onda menores que 0,3 Å. Esses detectores devem ser resfriados durante o tempo todo. Detectores de germânio que não necessitam de lítio difundidos têm sido produzidos a partir de germânio puríssimo. Estes não requerem a difusão de lítio, são chamados de *detectores intrínsecos de germânio* e precisam ser resfriados somente durante o uso.

Distribuição de Altura de Pulsos a partir dos Transdutores de Raios X

Para entender as propriedades dos espectrômetros de energia dispersiva, é importante perceber que o tamanho dos pulsos de corrente resultantes da absorção dos sucessivos fótons de raios X de idêntica energia pelo transdutor não será exatamente o mesmo. As variações aparecem porque a ejeção dos fotoelétrons e sua subseqüente geração de elétrons de condução são processos aleatórios e governados pela lei das probabilidades. Assim, é observada uma distribuição gaussiana das alturas dos pulsos em torno da média. A largura dessa distribuição varia de um tipo de transdutor para outro, com detectores de semicondutor fornecendo bandas de pulsos significativamente mais estreitas. É essa propriedade que faz os detectores com lítio difundido tão importantes para os espectroscópios de raios X de energia dispersiva.

12B-5 Processadores de Sinal

O sinal do pré-amplificador de um espectrômetro de raios X é enviado a um amplificador rápido de resposta linear cujo ganho pode ser variado por um fator de até 10.000. O resultado são pulsos de voltagem de até 10 V.

Seletores de Altura de Pulso

Todos os espectrômetros de raios X modernos (os dispersivos de comprimento de onda e os de energia dispersiva) estão equipados com *discriminadores* que rejeitam os pulsos de cerca de 0,5 ou menos volts (após a amplificação). Dessa forma, os ruídos do amplificador e do transdutor são significativamente reduzidos. Em lugar de um discriminador, muitos instrumentos estão equipados com *seletores de altura de pulso*, que são circuitos eletrônicos que rejeitam não só os pulsos com altura abaixo de um nível mínimo predeterminado, mas também aqueles acima de um nível máximo pré-selecionado; isto é, eles removem todos os pulsos exceto aqueles que ficam dentro de um *canal* ou *janela* de altura de pulsos limitada. A Figura 12-13 é um esquema de um seletor de altura de pulsos e seu método de operação. Nesse caso, os pulsos de saída do detector e pré-amplificador são novamente amplificados e aparecem como sinais de voltagem (no intervalo de 10 V) como mostrado na parte inferior da figura. Esses sinais são então enviados a dois circuitos discriminadores, cada um dos quais podendo ser ajustado para rejeitar abaixo de um certo valor. Na parte inferior da Figura 12-13, o discriminador de sinais baixos rejeita o sinal 1, que é menor que V, mas transmite os sinais 2 e 3. O discriminador de sinais altos, por outro lado, é ajustado para $V + \Delta V$ e então rejeita todos, menos o sinal 3. Além disso, o circuito de sinais baixos é arranjado de forma que o sinal de saída tenha sua polaridade invertida e então cancela o sinal 3 do circuito superior em um circuito de anticoincidência. Conseqüentemente, somente o sinal 2, com uma voltagem no intervalo de V a $V + \Delta V$, atinge o contador.

Instrumentos dispersivos geralmente estão equipados com seletores de altura de pulsos para rejeitar ruído e contribuir com o monocromador na separação da linha do analito da radiação mais energética de alta ordem, que é difratada pelo cristal.

Analisadores de Altura de Pulso

Os analisadores de altura de pulso consistem de um ou mais seletores de altura de pulso que são configurados para fornecer os espectros de energia. Um analisador monocanal tem um intervalo de voltagem de cerca de 10 V ou mais, com uma janela de 0,1 a 0,5 V. A janela pode ser ajustada manual ou automaticamente para varrer todo o intervalo de voltagem, fornecendo assim dados para um espectro dispersivo de energia. Os analisadores multicanal normalmente contêm alguns milhares de canais separados, cada um dos quais atua como um monocanal, que corresponde a uma diferente janela de voltagem. O sinal de cada canal é então acumulado em um local da memória do analisador correspondente à energia do canal permitindo então a contagem simultânea e a obtenção do espectro inteiro.

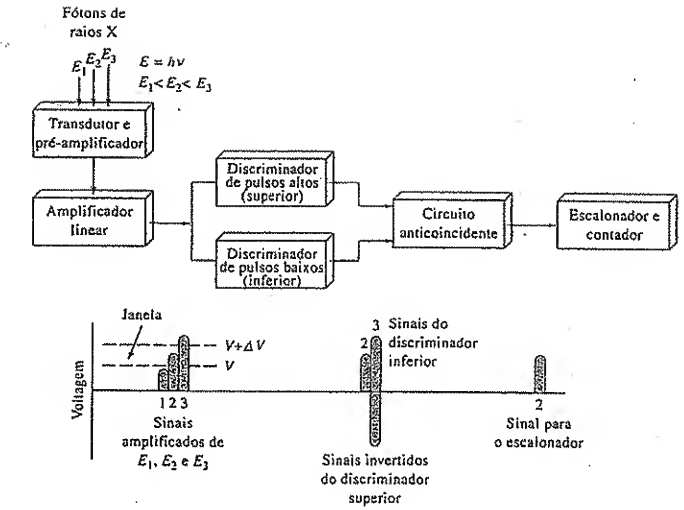


Figura 12-13 Esquema de um seletor de altura de pulsos. O discriminador inferior rejeita somente pulsos abaixo de V; o discriminador superior rejeita pulsos abaixo de $V + \Delta V$ e inverte os pulsos restantes. O gráfico na parte inferior mostra o pulso transmitido na saída do circuito de anticoincidência o qual é contado.

Escalonadores e Contadores

Para obter intervalos de contagem convenientes, a saída de um transdutor de raios X é algumas vezes escalonada – isto é, o número de pulsos é reduzido pela divisão por múltiplos de dez (ou ocasionalmente dois). Uma breve descrição dos escalonadores eletrônicos pode ser encontrada na Seção 4C-4. A contagem dos pulsos escalonados é normalmente feita com contadores eletrônicos, tais como os descritos na Seção 4C-2 e 4C-3.

12C MÉTODOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Embora seja possível excitar um espectro de emissão de raios X incorporando a amostra no alvo de um tubo de raios X, a inconveniência desse arranjo desencoraja sua aplicação em muitos tipos de materiais. Assim, a excitação é mais comumente provocada por irradiação da amostra com um feixe de raios X de um tubo de raios X ou uma fonte radioativa. Sob essas circunstâncias, os elementos na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios X. Este procedimento é apropriadamente chamado de método de *fluorescência* ou *emissão de raios X*. A fluorescência de raios X (XRF) é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico maior que o oxigênio (>8); além disso, é freqüentemente empregada em análise elementar semiquantitativa ou quantitativa.[6] Uma vantagem particular da XRF é que, em contraste com a maioria das outras técnicas de análise elementar, é uma técnica não-destrutiva da amostra.

12C-1 Instrumentos

Diversas combinações de componentes de instrumentos discutidos na seção anterior conduzem a alguns tipos reconhecíveis de instrumentos de fluorescência de raios X.[7] Os três tipos básicos são dispersivo de *comprimento de onda, dispersivo de energia* e *não-dispersivo;* os dois últimos podem ser subdivididos, dependendo se um tubo de raios X ou substância radioativa serve como fonte de radiação.

[6] Veja R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry.* New York: Wiley, 1988.

[7] Para uma discussão sobre os instrumentos modernos de fluorescência de raios X, veja R. Jenkins, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 1099A.

Instrumentos Dispersivos de Comprimento de Onda

Instrumentos dispersivos de comprimento de onda sempre empregam tubos como fontes por causa da grande perda de energia sofrida quando o feixe de raios X é colimado e dispersado em seus comprimentos de onda componentes. As fontes radioativas produzem fótons de raios X em uma razão menor que 10^{-4} do que um tubo de raios X; com a atenuação adicional pelo monocromador, resultará um feixe difícil ou quase impossível de ser detectado e medido de forma precisa.

Instrumentos dispersivos de comprimento de onda são de dois tipos, *canal único* ou *seqüencial*, e *multicanal* ou *simultâneo*. O espectrômetro mostrado na Figura 12-9 é um instrumento seqüencial que pode ser facilmente empregado para análise por fluorescência de raios X; nesse caso, o tubo de raios X e a amostra estão arranjados como mostrado no destaque no topo da figura. Instrumentos de canal único podem ser manuais ou automáticos. O primeiro é inteiramente satisfatório para a determinação quantitativa de poucos elementos. Nessa aplicação, o cristal e o transdutor são colocados nos ângulos apropriados (θ e 2θ), e a contagem é mantida até que sejam acumuladas contagens suficientes para obter resultados precisos. Os instrumentos automáticos são muito mais convenientes para a análise qualitativa, na qual um espectro inteiro deve ser varrido. Nesse tipo, o motor elétrico sincroniza o movimento do cristal e do detector, e a saída do detector é conectada ao sistema de armazenamento de dados.

Os espectrômetros de canal único mais modernos estão munidos de duas fontes de raios X, tipicamente, uma com alvo de cromo para comprimentos de onda longos, e outra com alvo de tungstênio para comprimentos de onda curtos. Para comprimentos de onda maiores que 2 Å, é necessário remover o ar entre a fonte e o detector por bombeamento ou deslocamento com um fluxo contínuo de hélio. Também deve ser provido um sistema que facilite o intercâmbio dos cristais dispersores.

Instrumentos de canal único com registrador custam aproximadamente US$ 60.000.

Os instrumentos dispersivos multicanal são grandes, de instalação cara (>US$ 150.000), que permitem a detecção e determinação simultânea de até 24 elementos. Nesse caso, os canais individuais que consistem de cristais e detectores apropriados estão arranjados radialmente em torno da fonte de raios X e do porta-amostras. Normalmente, os cristais de todos ou da maioria dos canais são fixados em um ângulo adequado para uma determinada linha do analito; em alguns instrumentos, um ou mais cristais podem ser movimentados para permitir a varredura do espectro.

Cada transdutor em um instrumento multicanal é munido de seu próprio amplificador, seletor de altura de pulso, escalonador e contador ou integrador. Esses instrumentos são normalmente equipados com um computador para controle do instrumento, processamento dos dados e apresentação dos resultados analíticos. A determinação de 20 ou mais elementos pode ser completada em poucos segundos ou poucos minutos.

Os instrumentos multicanal são largamente usados para a determinação de muitos componentes em materiais industriais, como aço, outras ligas, cimento, minérios e produtos de petróleo. Tanto o instrumento multicanal, como o de canal único, estão equipados com suportes para amostras que se encontram na forma metálica, sólidos pulverizados, filmes evaporados, líquidos puros ou soluções. Quando necessário, os materiais são colocados em uma cela com janela de Mylar ou de celofane.

Instrumentos Dispersivos de Energia [8]

Como mostrado na Figura 12-14, um espectrômetro dispersivo de energia consiste em uma fonte policromática, que pode ser tanto um tubo de raios X como um material radioativo, um porta-amostras, um detector de semicondutor e vários componentes eletrônicos requeridos para a discriminação da energia.

Uma vantagem óbvia dos sistemas dispersivos de energia é a simplicidade e inexistência de partes móveis nos componentes de excitação e detecção do espectrômetro. Além disso, a ausência de colimadores e de um cristal difrator, como também a proximidade entre o detector e a amostra, resultam em um aumento de 100 vezes ou mais na energia que chega ao detector. Essas características permitem que seja usada uma fonte mais fraca, tal como um material radioativo ou tubos de raios X de baixa potência, que é mais barata e menos passível de causar danos à amostra. Geralmente, os instrumentos dispersivos de energia custam cerca de um quarto a um quinto do preço dos sistemas dispersivos de comprimento de onda.

[8] Veja R. Woldseth, *All You Want To Know About XES*. Foster City, CA: Kevex Corporation, 1973.

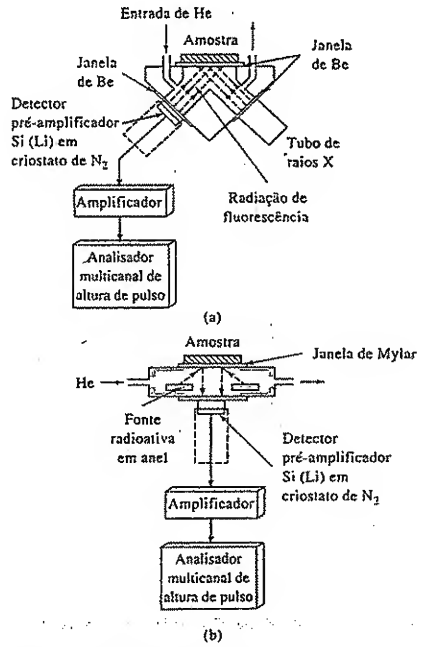


Figura 12-14 Espectrômetro de fluorescência de raios X de dispersão de energia. Excitação por raios X proveniente de (a) um tubo de raios X e (b) uma substância radioativa.

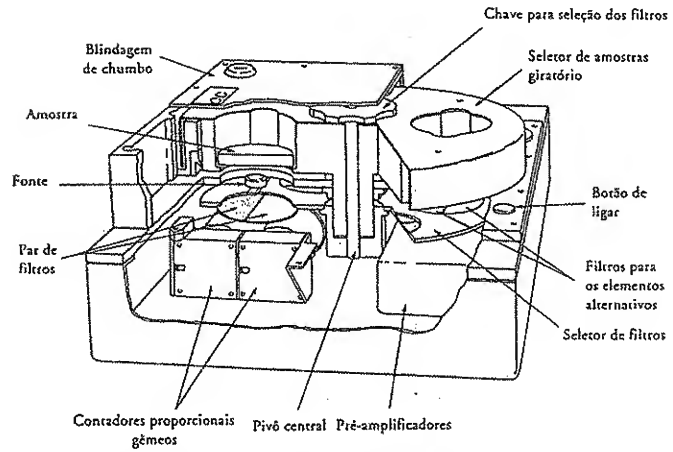


Figura 12-15 Vista em corte de um dispositivo comercial de fluorescência de raios X não-dispersivo *(reproduzido com permissão de B. J. Price e K. M. Field*, Amer. Lab., 1974, *6(9)*, 62. *Copyright* 1974 *by International Scientific Communications, Inc)*

Em um instrumento dispersivo de energia multicanal, todas as linhas de raios X emitidas são medidas simultaneamente. O aumento da sensibilidade e da relação sinal-ruído resultam da vantagem de Fellgett (veja página 175).

A principal desvantagem dos sistemas dispersivos de energia, quando comparados com os espectrômetros de cristal, é a sua baixa resolução em comprimentos de onda maiores que cerca de 1 Å. Por outro lado, em comprimentos de onda mais curtos, os sistemas de energia dispersiva exibem uma resolução superior.

Instrumentos Não-Dispersivos

A Figura 12-15 é uma vista de um instrumento não-dispersivo comercial básico, que tem sido empregado em determinações rotineiras de enxofre e chumbo em gasolina. Para a determinação de enxofre, a amostra é irradiada com os raios X produzidos por uma fonte radioativa de ferro-55; essa radiação por sua vez gera uma linha de fluorescência do enxofre a 5,4 Å. A radiação do analito passa então, através de um par de filtros adjacentes e por contadores proporcionais gêmeos. A aresta de absorção de um dos filtros fica exatamente abaixo de 5,4 Å, enquanto a outra fica exatamente acima. A diferença entre os dois sinais é proporcional ao conteúdo de enxofre na amostra. Uma determinação de enxofre com esse instrumento requer um tempo de contagem de cerca de 1 min. Os desvios-padrão relativos são de cerca de 1% para determinações repetidas.

12C-2 Análise Qualitativa e Semiquantitativa

A Figura 12-16 ilustra uma interessante aplicação qualitativa do método de fluorescência. Uma amostra não-tratada, que foi excitada pela radiação de um tubo de raios X, foi subseqüentemente recuperada intacta. Observe que a abscissa para o instrumento dispersivo de comprimento de onda freqüentemente é representada em gráfico em termos do ângulo 2θ, que pode ser rapidamente convertido em comprimento de onda, conhecendo-se o espaçamento interplanar do cristal monocromador (Equação 12-6). A identificação dos picos é então realizada tendo como referencial as tabelas de linhas de emissão dos elementos.

A Figura 12-17 é um espectro obtido com um instrumento dispersivo de energia. Com esse equipamento, a abscissa é geralmente expressa no número do canal ou em energia em keV. Cada ponto representa o número de contagens acumuladas em um das muitas centenas de canais.

A informação qualitativa, tal como a mostrada nas Figuras 12-16 e 12-17, pode ser convertida em dados semiquantitativos pela medida cuidadosa da altura dos picos. Para se obter uma estimativa da concentração, pode ser usada a seguinte relação:

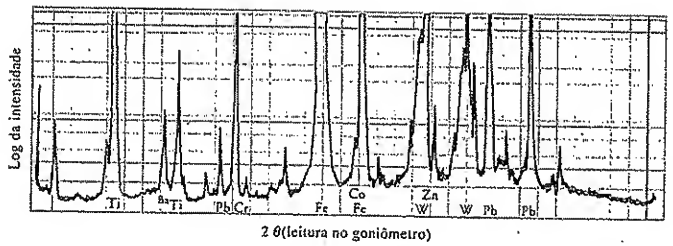


Figura 12-16 Espectro de fluorescência de raios X para uma nota de dinheiro genuína, obtido com um espectrômetro dispersivo de comprimento de onda *(obtido de H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow e P. D. Zeman,* X-Ray Absorption e Emission em Analytical Chemistry, *p. 163 New York: Wiley, 1960. Reproduzido com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

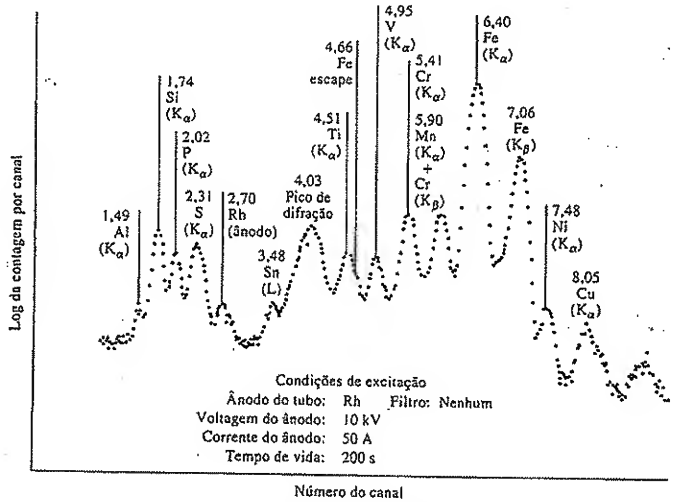


Figura 12-17 Espectro de uma amostra de ferro obtida com um instrumento dispersivo de energia dispersiva, com fonte de tubo de raios X com ânodo de Rh. Os números acima dos picos são as energias em keV *(reproduzido com permissão de J. A. Cooper,* Amer. Lab., **1976,** *8(11), 44. Copyright* 1976 *by International Scientific Communications, Inc)*

$$P_x = P_s W_x \qquad (12\text{-}7)$$

onde P_x é a intensidade relativa da linha medida em termos de número de contagens em um período determinado e W_x é a fração em peso do elemento em questão na amostra. O fator P_s é a intensidade relativa da linha que poderia ser observada em idênticas condições de contagem se W_x fosse unitário. O valor de P_s é determinado com uma amostra do elemento puro ou com uma amostra-padrão de composição conhecida.

O uso da Equação 12-7, como descrito no parágrafo anterior, carrega consigo a suposição de que a emissão devido à espécie de interesse não é afetada pela presença de outros elementos na amostra. Veremos que essa suposição pode não ser verdadeira; em conseqüência, a concentração estimada pode estar errada por um fator de dois ou mais. Por outro lado, essa incerteza é significativamente menor que a associada com a análise semiquantitativa por emissão óptica na qual erros de ordens de grandeza não são incomuns.

12C-3 Análise Quantitativa [9]

Os instrumentos modernos de fluorescência de raios X são capazes de fornecer análises quantitativas de materiais complexos com uma precisão igual ou maior que a obtida pelos métodos químicos clássicos de via úmida, ou outros métodos instrumentais. Para que se obtenha esse nível de precisão na análise, entretanto, é necessário ter disponíveis padrões de calibração que estejam muito próximos da composição física e química das amostras, ou métodos adequados para compensar os efeitos da matriz.

Efeitos da Matriz

É importante entender que os raios X produzidos no processo de fluorescência são gerados não somente pelos átomos da superfície da amostra mas também pelos átomos muito abaixo da superfície. Assim, uma parte de ambas as radiações, a incidente e a fluorescente resultante, atravessa uma espessura significativa da amostra onde tanto a absorção como o espalhamento podem ocorrer. A extensão pela qual cada feixe é atenuado depende do coeficiente de absorção de massa do meio, que por sua vez é determinado pelo coeficiente de *todos* os elementos na amostra. Então, da mesma forma que a intensidade efetiva de uma linha que alcança o detector em uma medida de fluorescência de raios X depende da concentração do elemento que produz a linha, esta também é afetada pela concentração e por coeficientes de absorção de massa dos elementos da matriz.

Os efeitos de absorção da matriz podem fornecer resultados que são maiores ou menores que os calculados pela Equação 12-7. Se, por exemplo, a matriz contém uma quantidade significativa de um elemento que absorve o feixe incidente ou o emitido mais fortemente que o elemento a ser determinado, então W_x diminuirá, já que P_s foi avaliado com um padrão no qual a absorção era menor. Por outro lado, se os elementos da amostra matriz absorvem menos que os do padrão, o resultado é um valor de W_x maior.

Um segundo efeito da matriz, chamado de *efeito de realce,* também pode gerar resultados mais altos que os esperados. Esse comportamento aparece quando a amostra contém um elemento cujo espectro de emissão característico é excitado pelo feixe incidente, e esse espectro por sua vez causa uma excitação secundária da linha analítica.

Várias técnicas foram desenvolvidas para compensar os efeitos de absorção e realce nas análises de fluorescência de raios X.

Calibração com Padrões

Neste caso, a relação entre a intensidade da linha analítica e a concentração é determinada empiricamente com um conjunto de padrões que se aproximam ao máximo da composição total da amostra. Então é feita a suposição de que os efeitos de absorção e realce são idênticos para ambos, amostra e padrão, e os dados empíricos são empregados para converter os dados de emissão em dados de concentração. O grau de compensação atingido desta forma depende da igualdade entre a composição das amostras e dos padrões.

Uso de Padrões Internos

Neste procedimento, um elemento, em concentração fixa e conhecida, é introduzido nas amostras e nos padrões de calibração; o elemento adicionado deve estar ausente na amostra original. A razão de intensidades entre os elementos a serem determinados e o padrão interno serve como uma variável analítica. A suposição é que, neste caso, os efeitos de absorção e realce são os mesmos para as duas linhas, e que o uso das razões de intensidades compensa estes efeitos.

Diluição das Amostras e dos Padrões

Aqui, tanto a amostra como os padrões são diluídos com uma substância que absorve muito pouco os raios X, isto é, uma substância contendo somente elementos com baixo número atômico. Exemplos desses diluentes incluem água, solventes orgânicos contendo somente carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, goma, carbonato de lítio, alumina e ácido bórico ou vidro de borato. Empregando um excesso de diluente, os efeitos da matriz tornam-se essencialmente constantes para os padrões e amostras diluídas, e uma compensação adequada é atingida. Esse procedimento tem sido particularmente útil para análises de minerais, nas quais tanto a amostra como os padrões são dissolvidos em bórax fundido; após o resfriamento, a massa fundida é excitada na forma usual.

Algumas Aplicações Quantitativas da Fluorescência de Raios X

Usando as correções apropriadas para o efeito da matriz, a espectrometria de fluorescência de raios X talvez seja a ferramenta mais poderosa disponível para que os químicos efetuem uma determinação quantitativa rápida em amostras complexas, de todos os elementos, exceto os mais leves. Por exemplo, Baird e Henke[10] demonstraram que nove elementos podem ser determinados em amostras de rochas graníticas em um intervalo de tempo de cerca de 12 min; incluindo a preparação da amostra. A precisão do método é maior que a da análise química por via úmida, e os desvios relativos da média são em torno de 0,08%. É interessante notar que um dos elementos analisados tenha sido o oxigênio, que normalmente pode ser determinado somente por diferença. Uma excelente revisão da análise por fluorescência de raios X de materiais geológicos também foi publicada.[11]

[9] Veja R. Jenkins, R. W. Gould e D. Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry,* 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

[10] A. K. Baird e B. L. Henke, *Anal. Chem.,* 1965, *37,* 727.

[11] J. E. Anzelma e J. R. Lindsay, *J. Chem. Educ.,* 1987, *64,* A181 e A200.

Os métodos de raios X encontram também larga aplicação no controle de qualidade de metais e ligas manufaturados. Para as ligas, a velocidade da análise permite correções de sua composição durante a fabricação.

Os métodos de fluorescência de raios X são facilmente adaptáveis para amostras líquidas. Então, como mencionado anteriormente, têm sido desenvolvidos métodos para a determinação quantitativa de chumbo e bromo em amostras de gasolina de aviação. Similarmente, cálcio, bário e zinco também têm sido determinados em óleos lubrificantes pela excitação da fluorescência nas amostras dos hidrocarbonetos líquidos. O método também é conveniente para a determinação de pigmentos de amostras de tinta.

Os métodos de fluorescência de raios X estão sendo largamente empregados na análise de poluentes atmosféricos. Por exemplo, um dos procedimentos de detecção e determinação de contaminantes envolve passar uma amostra de ar através de uma pilha feita de um filtro micropore para particulados e de três filtros de papel em forma de disco impregnados com ortotoluidina, nitrato de prata e hidróxido de sódio, respectivamente. Os reagentes retêm, pela ordem, cloretos, sulfetos e dióxido de enxofre. Os filtros servem, então, como amostras para a fluorescência de raios X.

Outra indicação da versatilidade da fluorescência de raios X é o seu uso na determinação quantitativa de elementos mais pesados que o sódio em rochas e solos encontrados próximos ao local de pouso da nave na Missão Mars Pathfinder (Missão Exploradora do Planeta Marte).[12] O microrrobô Sojourner, da Pathfinder, estava equipado com uma cabeça sensora que poderia ser colocada contra um material a ser analisado. A cabeça continha cúrio-244 que emite partículas α que então bombardeavam a superfície da amostra como mostrado na Figura 12-14b. A fluorescência de raios X emitida pela amostra atingia o transdutor de um espectrômetro dispersivo de energia no qual a intensidade da radiação era registrada em função da energia, que a seguir era transmitida de Marte para a Terra, e finalmente analisada na Terra. Os elementos leves eram determinados por retroespalhamento ou por emissão de prótons (veja o Problema 12-13). Com esses três métodos de detecção, todos os elementos da tabela periódica, menos o hidrogênio, puderam ser determinados, em níveis de concentração de poucos décimos percentuais.

Vantagens e Desvantagens dos Métodos de Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X oferece um número expressivo de vantagens. Os espectros são relativamente simples; assim, a interferência entre as linhas espectrais é improvável. Geralmente, o método de raios X é não-destrutivo e pode ser usado na análise de pinturas, espécimes arqueológicos, joalheria, moedas e outros objetos de valor sem danificar a amostra. Além disso, podem ser feitas análises em amostras que variam de uma mancha pouco visível até um objeto volumoso. Outras vantagens incluem a velocidade e a conveniência do procedimento que permite completar análises multielementares em alguns minutos. Finalmente, a precisão e a exatidão dos métodos de fluorescência de raios X freqüentemente se igualam ou são melhores que as dos outros métodos.[13]

Os métodos de fluorescência de raios X não são tão sensíveis como os métodos ópticos que foram discutidos anteriormente neste texto. Nos casos mais favoráveis, podem ser medidas concentrações de algumas partes por milhão ou menores. Mais comumente, o intervalo de concentrações desse método está entre 0,01 a 100%. Os métodos de fluorescência de raios X são inadequados para os elementos leves; as dificuldades nas medidas e detecção tornam-se progressivamente maiores quando os números atômicos tornam-se menores que 23 (vanádio), em parte devido a um processo que surge competindo com o de interesse, chamado *emissão Auger*, que reduz a intensidade da fluorescência (veja a Figura 21-7). Os instrumentos comerciais, atualmente, são limitados ao número atômico 5 (boro) ou 6 (carbono). Outra desvantagem do procedimento de emissão de raios X é o alto custo do instrumento, que varia de US$ 5.000 para o sistema dispersivo de energia com fonte radioativa, até mais de US$ 500.000 para os sistemas dispersivos de comprimento de onda, automatizados e computadorizados.

12D MÉTODOS DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Em contraste com a espectroscopia óptica, na qual os métodos de absorção são de importância fundamental, as aplicações da absorção de raios X são limitadas quando comparadas com os procedimentos de emissão e de fluorescência de raios X. Embora as medidas de absorção possam ser feitas relativamente de forma livre dos efeitos da matriz, as técnicas exigidas são um pouco enfadonhas e consomem muito tempo quando comparadas com os métodos de fluorescência. Então, a maioria das aplicações está restrita a amostras nas quais o efeito da matriz é mínimo.

Os métodos de absorção são similares aos métodos de absorção óptica, nos quais a atenuação de uma banda ou linha de radiação X é a variável analítica. A seleção do comprimento de onda é realizada por um monocromador, como o mostrado na Figura 12-9, ou por uma técnica de filtro semelhante à ilustrada na Figura 12-8. Alternativamente, a radiação monocromática de uma fonte radioativa pode ser empregada.

Devido à largura dos picos de absorção, os métodos de absorção diretos são geralmente úteis somente quando um único elemento, com um número atômico alto, deve ser determinado em uma matriz que consiste de elementos mais leves. Exemplos de aplicações desse tipo são a determinação de chumbo na gasolina e a determinação de enxofre ou halogênios em hidrocarbonetos.

12E MÉTODOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Desde a sua descoberta em 1912, por von Laue, a difração de raios X tem sido uma importante fonte de informação para a ciência e a indústria. Por exemplo, a maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada diretamente por estudos de difração. Além disso, esses estudos levaram ao entendimento das propriedades físicas dos metais, dos materiais poliméricos e de outros sólidos. A difração de raios X é atualmente o método de maior importância na elucidação de estruturas de produtos naturais de estrutura complexa, tais como os esteróides, as vitaminas e os antibióticos. Essas aplicações estão além do objetivo deste texto.

A difração de raios X também fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios X usando amostra policristalina, ou método de pó, é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os *compostos* presentes em uma amostra sólida. Por exemplo, o método de pó pode determinar a porcentagem de KBr e NaCl em uma mistura sólida desses dois compostos. Outros métodos analíticos revelam somente a porcentagem de K^+, Na^+, Br^- e Cl^- na amostra.[14]

Os métodos de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída.

12E-1 Identificação de Compostos Cristalinos

Preparação da Amostra

Para estudos analíticos por difração, a amostra cristalina é moída na forma de um pó fino e homogêneo. Dessa forma, um número enorme de pequenos cristais estarão orientados em todas as direções possíveis; assim quando o feixe de raios X atravessa o material, um número significativo de partículas deve estar orientado de forma a cumprir a condição de Bragg para a reflexão para todos os espaçamentos interplanares possíveis.

A amostra contida em um capilar de vidro fino ou de celofane é colocada na frente do feixe. Alternativamente, uma amostra pode ser misturada com um aglutinante não-cristalino, moldando-se à mistura em uma forma apropriada.

Difratômetros Automáticos

Os padrões de difração geralmente são obtidos em instrumentos automatizados similares ao mostrado na Figura 12-9. Nesse caso, a fonte de raios X é um tubo com o filtro apropriado. Entretanto, a amostra pulverizada substitui o monocristal nessa montagem. Em alguns casos, o porta-amostra pode ser girado para aumentar a aleatoriedade das orientações dos cristalitos. O padrão de difração é obtido, então, pela varredura automática do mesmo modo que em um espectro de emissão ou absorção. Instrumentos deste tipo oferecem as vantagens de alta precisão para medidas das intensidades, de tratamento automático dos dados e de geração de um relatório.

Método Fotográfico

O método fotográfico é o método clássico de registro dos padrões de difração de pó e um dos que continuam em uso, principalmente quando a quantidade de amostras é pequena. O instrumento mais comum para essa finalidade é a câmara de pó de *Debye-Scherrer* que está reproduzida esquematicamente na Figura 12-18a. O feixe de raios X proveniente de um tubo é filtrado para produzir um feixe aproximadamente monocromático (quase sempre a linha K_α do molibdênio ou cobre), que é então colimado pela passagem através de um tubo fino. A radiação não-difratada T deixa a câmara através de um tubo estreito de saída. A câmara é cilíndrica e equipada com um suporte para suportar uma tira de filme que circunda sua parede interna. O diâmetro interno do cilindro é normalmente de 5,73 ou 11,46 cm, de forma que cada milímetro linear no filme seja equivalente, respectivamente, a 1,0 ou 0,5 graus em θ. A amostra é colocada no centro do feixe por um suporte ajustável.

A Figura 12-18b mostra um exemplo de um filme exposto e revelado; cada conjunto de linhas (D_1, D_2 e assim por diante) representa a difração por um conjunto de planos cristalinos. Devido à geometria da câmara, o ângulo θ de Bragg para cada linha pode ser facilmente medido.

12E-2 Interpretação dos Padrões de Difração

A identificação de uma espécie a partir de seu difratograma de pó está baseada na posição das linhas (em termos de θ ou 2θ) e suas intensidades relativas. O ângulo de difração 2θ é função do espaçamento de um conjunto particular de planos; com a ajuda da equação de Bragg, essa distância d é calculada usando o comprimento de onda da fonte e da medida do ângulo. A intensidade das linhas depende do número e do tipo de átomos em cada conjunto de planos.

A identificação dos cristais é empírica. Um arquivo de dados de difração de pó é mantido pelo International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA. Em 1988, esse banco de dados conteve os difratogramas-padrão para mais de 50 mil compostos. Como esse arquivo era muito grande e o processo de busca é demorado e difícil, o arquivo foi dividido em subarquivos que contêm listagens separadas para compostos inorgânicos, orgânicos, minerais, metais, ligas,

[12] Burka, Lauren P. "Welcome to the Mars Pathfinder Mission!" 1997. http://mpfwww.jpl.nasa.gov/ (16 July 1997).

[13] Para uma comparação entre a fluorescência de raios X e o método de plasma indutivamente acoplado – ICP – na análise de óxidos de ferro, veja R. A. Peterson e D. M. Wheeler, *Amer. Lab.*, 1981, *13* (10). 138.

[14] Para uma discussão mais detalhada sobre os métodos de difração de raios X, veja R. Jenkins e R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York: Wiley, 1996.

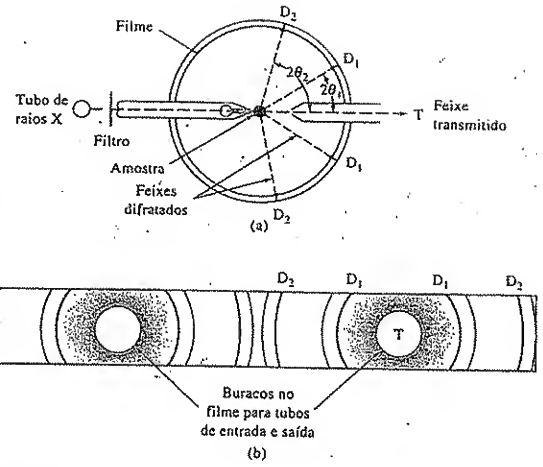


Figura 12-18 Esquema de (a) uma câmara de pó de Debye-Scherrer; (b) a tira de filme após a revelação. D_2, D_1 e T indicam as posições do filme na câmara.

materiais forenses e outros. Os dados desses subarquivos estão tabelados em termos de espaçamentos *d* e intensidades relativas das linhas. As entradas estão organizadas em ordem de valor do espaçamento *d* para as três ou quatro linhas mais intensas; os dados são obtidos desse arquivo procurando substâncias cujo valor do espaçamento da sua linha mais intensa esteja em um intervalo de alguns centésimos de angström com relação ao espaçamento *d* da linha mais intensa do analito. A eliminação de outros possíveis compostos é conseguida pela consideração da segunda linha em intensidade, e após isso pela terceira e assim por diante. Normalmente, três ou quatro linhas são suficientes para identificar o composto, sem ambigüidade. Atualmente, há programas computacionais disponíveis para evitar o tédio do processo de busca.

Se a amostra contém dois ou mais compostos cristalinos, a identificação torna-se mais complicada. Por isso, muitas combinações de linhas mais intensas podem ser usadas até que a concordância seja atingida.

Pela medida da intensidade das linhas de difração e sua comparação com os difratogramas de padrões feitos com quantidades conhecidas, torna-se possível a análise quantitativa de misturas cristalinas.

12F A MICROSSONDA ELETRÔNICA

Um importante método de determinação da composição elementar de superfícies está baseado em *microssonda eletrônica*. Nesta técnica, a emissão dos raios X dos elementos da superfície de uma amostra é estimulada por um feixe de elétrons muito bem-focalizado. A emissão de raios X resultante é detectada e analisada com um espectrômetro, que pode ser tanto dispersivo de comprimento de onda como de energia. Este método é abordado detalhadamente na Seção 21B-7.

12G QUESTÕES E PROBLEMAS

12-1 Qual é o menor comprimento de onda de um espectro contínuo de raios X produzido por um tubo que tem alvo de prata e opera a 80 kV?

12-2 Qual é a voltagem mínima do tubo requerida para excitar as séries K_β e L_β para (a) U, (b) K, (c) Rb, (d) W?

12-3 As linhas $K_{\alpha 1}$ para Ca, Zn, Zr e Sn ocorrem em 3,36, 1,44, 0,79 e 0,49 Å, respectivamente. Calcule um comprimento de onda aproximado para as linhas K_α de (a) V, (b) Ni, (c) Se, (d) Br, (e) Cd, (f) Sb.

12-4 As linhas L_α para Ca, Zn, Zr e Sn são encontradas em 36,3, 11,9, 6,07 e 3,60 Å, respectivamente. Estime o comprimento de onda para as linhas L_α para os elementos listados no Problema 12-3.

12-5 O coeficiente de absorção de massa para o Ni, medida com a linha K_α do Cu, é 49,2 cm^2/g. Calcule a espessura da folha de níquel que transmite 36,1% da potência de um feixe incidente de radiação K_α do Cu. Assuma que a densidade do Ni é de 8,9 g/cm^3.

12-6 Para a radiação K_α do Mo (0,711 Å), os coeficientes de absorção de massa para K, I, H e O são 16,7, 39,2, 0,0 e 1,50 cm^2/g, respectivamente.

(a) Calcule o coeficiente de absorção de massa para uma solução preparada pela mistura de 8,00 g de KI com 92 g de água.

(b) A densidade da solução descrita em (a) é 1,05 g/cm^3. Qual a fração da radiação que uma fonte de K_α do Mo poderia transmitir passando através de uma camada de 0,50 cm da solução?

12-7 O alumínio é usado como janela para uma célula de medidas de absorção de raios X usando a linha K_α da Ag. O coeficiente de absorção de massa do alumínio para este comprimento de onda é 2,74; e sua densidade é 2,70 g/cm^3. Qual é a espessura máxima da folha de alumínio que pode ser usada para fabricar janelas, se não pode ser absorvida mais que 2,0% da radiação?

12-8 Uma solução de I_2 em etanol tinha densidade de 0,794 g/cm^3. Uma camada de 1,50 cm transmite 27,3% da radiação de uma fonte de K_α do Mo. Os coeficientes de absorção de massa para I, C, H e O são 39,2, 0,70, 0,00 e 1,50, respectivamente.

(a) Calcule a porcentagem de I_2 presente, desprezando a absorção pelo álcool.

(b) Corrija os resultados do item (a) pela presença do álcool.

12-9 Calcule a posição do goniômetro, em termos de 2θ, requerida para observar a linha $K_{\alpha 1}$ do Fe (1,76 Å), Se (0,992 Å) e Ag (0,497 Å) quando o cristal difratante é (a) topázio; (b) LiF; (c) NaCl.

12-10 Calcule a posição do goniômetro, em termos de 2θ, requerida para observar a linha $L_{\beta 1}$ do Br a 8,126 Å quando o cristal difratante é:

(a) *d*-tartarato de etilinodiamina.

(b) diidrogenofosfato de amônio.

12-11 Calcule a voltagem mínima do tubo necessária para excitar as seguintes linhas. Os números entre parênteses são os comprimentos de onda em Å para as correspondentes arestas de absorção.

(a) linhas K do Ca (3,064)

(b) linhas L_α do As (9,370)

(c) linhas L_β do U (0,592)

(d) linhas K do Mg (0,496)

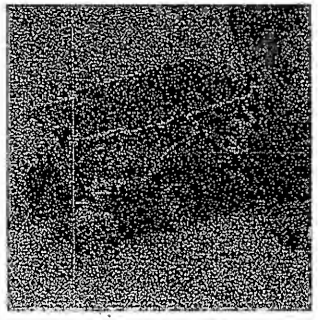
12-12 O manganês foi determinado em amostras de interesse geológico via fluorescência de raios X usando um padrão interno de bário. A intensidade de fluorescência das linhas isoladas para cada elemento forneceu os seguintes dados.:

	Contagens por Segundo	
% em massa de Mn	Ba	Mn
0,00	156	80
0,10	160	106
0,20	159	129
0,30	160	154
0,40	151	167

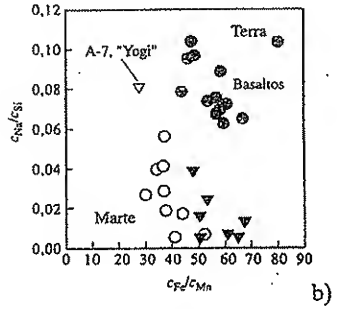
Qual é a porcentagem em peso de manganês em uma amostra que tinha razão de contagem Mn/Ba de 0,886?

12-13 Como discutido na página 170, um importante experimento feito pela Mars Pathfinder Sojourner da NASA foi realizado com um espectrômetro de raios X por prótons alfa – APXS. O mundo foi cativado pelo Sojourner, e o portal http://mpfwww.jpl.nasa.gov/ e seus portais-espelho ficaram congestionados por milhões de visitantes por hora. Para informações detalhadas sobre os instrumentos de bordo do Sojourner, por favor verifique o artigo no portal http://mars.sgi.com/mpf/ sci_desc.html#APXS, que contém uma descrição geral do conjunto de instrumentos e outras conexões para informação mais detalhada, incluindo o artigo de T. Economou no portal http://astro.uchicago.edu/home/web/papers/economou/pathfinder/ (25 de julho, 1997). Os dados do APXS e outros foram coletados pela Pathfinder e transmitidos para a Terra, onde foram analisados e estudados. Muitas questões ainda não fechadas e seus resultados científicos estão inclusas a seguir.

Figura 12-19 Imagem panorâmica de Marte obtida pela missão Pathfinder *(reproduzida de http://mars.sgi.com/default.html; com permissão)*



a)



b)

Figura 12-20 (a) Sojourner desdobra o espectrômetro de raios X por prótons alfa – APXS – e analisa o "Barnacle Bill". (b) Gráfico da razão de concentração Na/Si *versus* a razão de concentração Fe/Mn para diferentes rochas terrenas e marcianas. Observe que os agrupamentos de rochas no gráfico são característicos para os diferentes tipos de rochas.

(a) Consulte o artigo de T. Economou citado e descreva a construção e operação da sonda detectora do robô Sojourner.

(b) O que determina a seletividade e sensibilidade do sistema APXS?

(c) Quais elementos não podem ser determinados pelo APXS? Por que não?

(d) A partir da tabela de composição mostrada abaixo, calcule a razão apropriada entre elementos para classificar a rocha A-3, usando a Figura 12-20b. Existem outras razões elementares que possam ser apropriadas para essa classificação?

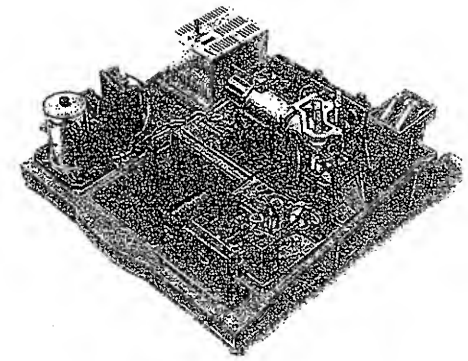
(e) Use os dados da tabela para conferir a exatidão da determinação do oxigênio.

(f) Encontre na Internet dados mais recentes que os de 25 de julho de 1997 para o oxigênio e compare com os resultados da tabela. Encontre também resultados mais recentes para K e Mn e compare-os com os da tabela. Quais resultados são mais exatos e mais precisos? Explique.

Análise das Amostras Marcianas pelo Espectrômetro de Raios X por Prótons Alfa, Resultados Preliminares

Elemento	A-3, Rocha A-2, Solo % em massa	A-7, Rocha A-4, Solo % em massa	A-5, Solo % em massa	("Barnacle Bill") % em massa	("Yogi") % em massa
Fe	15,2	11,2	13,6	9,9	10,7
K	0,5	0,6	0,6	1,2	0,9
Mn	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4
Na	3,2	3,8	2,6	3,1	1,9
O	42,5	43,9	43,2	45,0	44,6
Si	21,6	20,2	20,5	25,7	23,8

Seção III



Espectroscopia Molecular

A imagem acima mostra as partes óptica e mecânica de um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier. Esse tipo de espectrômetro é discutido em detalhes na Seção 16C-1 (cortesia de Nicolet Instruments, Inc., Madison, WI)

13 Introdução à Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível
14 Aplicações da Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível
15 Espectrometria de Luminescência Molecular
16 Introdução à Espectrometria no Infravermelho
17 Aplicações da Espectrometria no Infravermelho
18 Espectrometria Raman
19 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
20 Espectrometria de Massa Molecular
21 Caracterização de Superfícies por Espectroscopia e Microscopia

A Seção III começa com uma introdução à teoria e prática das espectrometrias no ultravioleta, visível, e infravermelho próximo no Capítulo 13, enquanto as aplicações desse tipo de espectrometria estão descritas no Capítulo 14. A espectrometria de luminescência molecular, incluindo as técnicas de medida de fluorescência, fosforescência e quimiluminescência, está descrita no Capítulo 15. A espectroscopia vibracional é abordada nos capítulos 16 (teoria e instrumentação da espectrometria no infravermelho), 17 (aplicações nas regiões do espectro do infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante) e 18 (espectroscopia Raman e suas aplicações). A espectrometria de ressonância magnética nuclear é investigada no Capítulo 19. A espectrometria de massa molecular é explorada no Capítulo 20. O Capítulo 21 conclui a Seção III, apresentando técnicas analíticas de superfície, tais como espectroscopia fotoeletrônica, espectroscopia de massa de íons secundários, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de varredura por sonda.

Capítulo 13

Introdução à Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível

Este capítulo oferece material introdutório que é aplicável principalmente à espectroscopia de absorção da radiação eletromagnética na região de comprimento de onda entre 160 e 780 nm. Parte do conteúdo, no entanto, é também aplicável à espectroscopia na região do infravermelho. Medidas de absorção da radiação ultravioleta e visível têm ampla aplicação na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas.[1]

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medida da transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b cm. De forma comum, a concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorbância, conforme representado pela equação

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \qquad (13\text{-}1)$$

Todas as variáveis nesta equação estão definidas na Tabela 13.1. Essa equação é uma representação matemática da lei de Beer.

[1] Algumas referências úteis sobre métodos de absorção incluem: E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7. Chapters 1-3. New York: Wiley, 1981; R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; F. Grum, in *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. W. Rossiter, Eds., Vol. I, Part III B, Chapter 3. New York: Wiley-Interscience, 1972; H. H. Jaffé and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; G. F. Lothian, *Absorption Spectrophotometry*, 3rd ed. London: Adam Hilger Ltd., 1969; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 13. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

13A MEDIDA DA TRANSMITÂNCIA E ABSORBÂNCIA

Normalmente, a transmitância e a absorbância, como definidas na Tabela 13.1, não podem ser medidas em laboratório porque a solução do analito precisa estar contida em um recipiente transparente, ou célula (também chamada de célula ou cubeta). Como mostra a Figura 13.1, ocorre reflexão nas duas interfaces ar/parede bem como nas duas interfaces parede/solução. A atenuação resultante do feixe de luz é substancial, conforme o Exemplo 6.2, no qual observa-se que cerca de 8,5% de um feixe de luz amarela são perdidos por reflexão ao passar através de uma célula de vidro contendo água. Além disso, pode ocorrer atenuação de um feixe de luz por espalhamento por moléculas grandes e, às vezes, por absorção pelas paredes do recipiente. Para compensar esses efeitos, a potência do feixe transmitido pela solução do analito é comparada com a potência do feixe transmitido por uma célula idêntica contendo apenas o solvente. A transmitância e a absorbância experimentais que se aproximam muito das verdadeiras são obtidas através das equações

$$T = \frac{P_{\text{solução}}}{P_{\text{solvente}}} = \frac{P}{P_0} \qquad (13\text{-}2)$$

$$A = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} = \log \frac{P_0}{P} \qquad (13\text{-}3)$$

Os termos P_0 e P, usados daqui para a frente neste livro, referem-se às potências da radiação após sua passagem através de células contendo respectivamente o solvente e o analito.

TABELA 13-1 Termos e Símbolos Importantes nas Medidas de Absorção

Termo e Símbolo*	Definição	Nome Alternativo e Símbolo
Potência de radiação P, P_0	Energia da radiação (em ergs) incidente em um detector de 1 cm² de área por segundo	Intensidade da radiação I, I_0
Absorbância A	$\log \frac{P_0}{P}$	Densidade óptica D; extinção E
Transmitância T	$\frac{P}{P_0}$	Transmissão T
Caminho da radiação† b	–	l, d
Absortividade† a	$\frac{A}{bc}$	Coeficiente de extinção k
Absortividade molar ‡ ϵ	$\frac{A}{bc}$	Coeficiente molar de extinção

*Terminologia recomendada pela American Chemical Society (*Anal. Chem.*, 1990, 62, 91).
†c pode ser expresso em g/L ou em outras unidades de concentração; b pode ser expresso em cm ou em outras unidades de comprimento.
‡c está expresso em mol/L; b está expresso em cm.

13B LEI DE BEER

A Equação 13.1 representa a *lei de Beer*. Essa relação pode ser racionalizada como segue.[2] Consideremos o bloco de material absorvente (sólido, líquido ou gás) mostrado na Figura 13.2. Um feixe paralelo de radiação monocromática com potência P_0 incide no bloco perpendicularmente à superfície. Após passar através de uma espessura b do material, que contém n átomos, fons ou moléculas absorventes, sua potência decresce para P como resultado da absorção. Consideremos agora uma seção transversal do bloco com área S e uma espessura infinitesimal dx. Nessa seção, há dn partículas absorventes; associada a cada partícula, podemos imaginar uma superfície na qual ocorrerá captura de fótons. Isto é, se um fóton atinge uma dessas áreas por acaso, sua absorção se dará imediatamente. A área total projetada dessas superfícies de captura dentro desta seção é representada por dS; a razão entre a área de captura e a área total, então, é dS/S. Em uma média estatística, essa razão representa a probabilidade de captura de fótons dentro da seção.

[2] A discussão que segue está baseada no artigo F. C. Strong, *Anal. Chem.*, *1952*, *24*, 338.

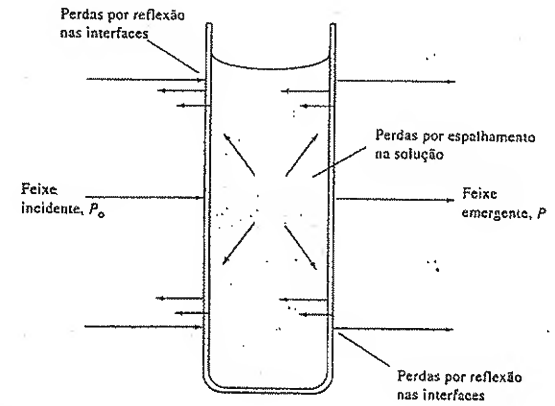


Figura 13-1 Perdas por reflexão e espalhamento.

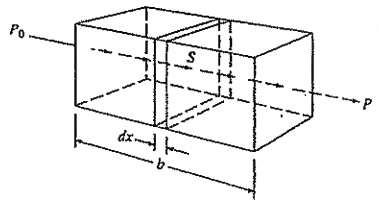


Figura 13-2 Atenuação da radiação com potência inicial P_0 por uma solução contendo c mols por litro de soluto absorvente e com caminho óptico de b cm. $P<P_0$.

A potência do feixe que atinge a seção, P_x, é proporcional ao número de fótons por centímetro quadrado e dP_x representa a quantidade absorvida dentro da seção; a fração absorvida é então $-dP_x/P_x$ e esta razão é igual à probabilidade média de captura. O termo recebe um sinal negativo para indicar que P sofre um decréscimo. Assim,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \qquad (13\text{-}4)$$

Lembremos, agora, que dS é a soma das áreas de captura para partículas dentro da seção; portanto, deve ser proporcional ao número de partículas, ou

$$dS = a\,dn \qquad (13\text{-}5)$$

onde dn é o número de partículas e a é uma constante de proporcionalidade, que pode ser chamada de *seção de choque de captura*. Combinando as Equações 13-4 e 13-5 e integrando no intervalo entre 0 e n, obtemos

$$-\int_{P_0}^{P} \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a\,dn}{S}$$

e, resolvendo as integrais, chegamos a

$$-\ln\frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Convertendo para logaritmos de base 10 e invertendo a fração para mudar o sinal, obtemos

$$\log\frac{P_0}{P} = \frac{an}{2{,}303\,S} \qquad (13\text{-}6)$$

onde n é o número total de partículas dentro do bloco mostrado na Figura 13.2. A área da seção transversal S pode ser expressa em termos do volume do bloco V em cm^3 e seu comprimento b em cm. Assim,

$$S = \frac{V}{b}\,cm^2$$

A substituição dessa quantidade na Equação 13-6 resulta

$$\log\frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2{,}303\,V} \qquad (13\text{-}7)$$

Note que, uma vez que n/V tem unidades de concentração, isto é, o número de partículas por centímetro cúbico, podemos facilmente converter n/V para mols por litro. Assim, o número de mols é dado por

$$\text{número de mols} = \frac{n\ \text{partículas}}{6{,}02\times10^{23}\ \text{partículas/mol}}$$

e c em mol/L é dado por

$$c = \frac{n}{6{,}02\times10^{23}}\,\text{mol} \times \frac{1.000\ cm^3/L}{V\,cm^3} = \frac{1.000\,n}{6{,}02\times10^{23}\,V}\,\text{mol/L}$$

Combinando essa relação com a Equação 13.7, resulta

$$\log\frac{P_0}{P} = \frac{6{,}02\times10^{23}abc}{2{,}303\times1.000}$$

Finalmente, as constantes nessa equação podem ser reunidas em um termo único ϵ para dar

$$\log\frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \qquad (13\text{-}8)$$

que é a formulação da lei de Beer.

13B-1 Aplicação da Lei de Beer a Misturas

A lei de Beer também se aplica a um meio contendo mais de uma espécie de substâncias absorventes. Pressupondo-se que não haja interação entre as várias espécies, a absorbância total para um sistema com múltiplos componentes é dada por

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \cdots + \epsilon_n bc_n \qquad (13\text{-}9)$$

onde os subscritos se referem aos componentes absorventes 1, 2, ..., n.

13B-2 Limitações da Lei de Beer

Poucas exceções são encontradas para a generalização de que a absorbância está relacionada linearmente com o caminho óptico. Por outro lado, desvios da proporcionalidade entre a absorbância medida e a concentração quando b é constante são encontrados freqüentemente. Alguns desses desvios são fundamentais e representam limitações reais da lei. Outros ocorrem como conseqüência da maneira como as medidas de absorbância são feitas ou como resultado de mudanças químicas associadas com variações de concentração; estas duas últimas são conhecidas, respectivamente, como *desvios instrumentais* e *desvios químicos*.

Limitações Reais da Lei de Beer

A lei de Beer é bem-sucedida ao descrever o comportamento da absorção de meios contendo concentrações de analito relativamente baixas; neste sentido, é uma lei limite. Em altas concentrações (usualmente > 0,01 M), a distância média entre as moléculas responsáveis pela absorção diminui a ponto de cada molécula afetar a distribuição de carga de suas vizinhas. Essa interação, por sua vez, pode alterar a capacidade das moléculas de absorver um determinado comprimento de onda da radiação. Como a extensão da interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno causa um desvio da relação linear entre absorbância e concentração. Um efeito similar é encontrado, às vezes, em meios contendo concentrações baixas de absorvedores, mas concentrações altas de outras espécies, especialmente eletrólitos. A grande proximidade entre íons e absorventes altera a absortividade molar do último por interações eletrostáticas; o efeito é reduzido por diluição.

Enquanto o efeito de interações moleculares normalmente é insignificante em concentrações abaixo de 0,01 M, algumas exceções ocorrem entre alguns íons ou moléculas orgânicas grandes. Por exemplo, a absortividade molar em 436 nm para o cátion do azul de metileno em soluções aquosas aumenta em 88% quando a concentração do corante é aumentada de 10^{-5} para 10^{-2} M; mesmo abaixo de 10^{-6} M, não é observada uma obediência estrita à lei de Beer.

Desvios da lei de Beer também aparecem porque ϵ depende do índice de refração do meio.[3] Assim, se as variações de concentração causam alterações significativas no índice de refração n de uma solução, desvios da lei de Beer são observados. Uma correção para esse efeito pode ser feita pela substituição de ϵ pela expressão $\epsilon n/(n^2+2)^2$ na Equação 13-8. Em geral, essa correção nunca é muito grande e raramente é significativa para concentrações menores do que 0,01 M.

Desvios Químicos Aparentes

Desvios aparentes da lei de Beer surgem quando um analito se dissocia, se associa ou reage com um solvente para dar um produto que tem um espectro de absorção diferente do analito. Um exemplo comum desse comportamento é encontrado em soluções aquosas de indicadores ácido-base. Por exemplo, a mudança de cor associada a um indicador típico HIn surge de deslocamentos do equilíbrio

$$\underset{\text{cor 1}}{HIn} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{cor 2}}{In^-}$$

O Exemplo 13.1 demonstra como o deslocamento desse equilíbrio com a diluição resulta em um desvio da lei de Beer.

EXEMPLO 13-1

As absortividades molares a 430 e 570 nm do ácido fraco HIn ($K_a = 1{,}42\times10^{-5}$) e sua base conjugada In^- foram determinadas por medidas em soluções fortemente ácidas e fortemente alcalinas do indicador. Nessas condições, essencialmente todo o indicador está nas formas HIn e In^-, respectivamente. Os resultados foram

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
HIn	$6{,}30\times10^{2}$	$7{,}12\times10^{3}$
In^-	$2{,}06\times10^{4}$	$9{,}61\times10^{2}$

Calcule as absorbâncias para soluções não-tamponadas que têm concentrações totais de indicador entre 2×10^{-5} e 16×10^{-5} M.

Vamos calcular as concentrações molares [HIn] e $[In^-]$ das duas espécies em uma solução na qual a concentração de indicador é $2{,}00\times10^{-5}$ M. Aqui,

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

e

$$K_a = 1{,}42\times10^{-5} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

Da equação para o processo de dissociação, podemos escrever

$$[H^+] = [In^-]$$

Mais ainda, a soma das concentrações das duas espécies tem que ser igual à concentração total analítica do indicador. Assim,

$$[In^-] + [HIn] = 2{,}00\times10^{-5}$$

A substituição dessas relações na expressão para K_a resulta em

$$\frac{[In^-]^2}{2{,}00\times10^{-5} - [In^-]} = 1{,}42\times10^{-5}$$

Um rearranjo resulta na expressão quadrática

$$[In^-]^2 + 1{,}42\times10^{-5}\,[In^-] - 2{,}84\times10^{-10} = 0$$

A solução positiva para esta equação é

$$[In^-] = 1{,}12\times10^{-5}$$
$$[HIn] = 2{,}00\times10^{-5} - 1{,}12\times10^{-5} = 0{,}88\times10^{-5}$$

Agora, somos capazes de calcular a absorbância nos dois comprimentos de onda. Assim, substituindo na Equação 13.9 temos

$$A = \epsilon_{In} - b[In^-] + \epsilon_{HIn}b[HIn]$$
$$A_{430} = 2{,}06\times10^{4}\times1{,}00\times1{,}12\times10^{-5} + 6{,}30\times10^{2}\times1{,}00\times0{,}88\times10^{-5} = 0{,}236$$

Da mesma maneira em 570 nm,

$$A_{570} = 9{,}61\times10^{2}\times1{,}00\times1{,}12\times10^{-5} + 7{,}12\times10^{3}\times1{,}00\times0{,}88\times10^{-5} = 0{,}073$$

[3] G. Kortum and M. Seiler, *Angew. Chem.*, 1939, *52*, 687.

TABELA 13-2 Dados de Concentração e Absorbância Calculados pelas Técnicas Mostradas no Exemplo 13.1

C_{HIn}, M	[HIn]	[In^-]	A_{430}	A_{570}
$2{,}00 \times 10^{-5}$	$0{,}88 \times 10^{-5}$	$1{,}12 \times 10^{-5}$	0,236	0,073
$4{,}00 \times 10^{-5}$	$2{,}22 \times 10^{-5}$	$1{,}78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8{,}00 \times 10^{-5}$	$5{,}27 \times 10^{-5}$	$2{,}73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401
$12{,}00 \times 10^{-5}$	$8{,}52 \times 10^{-5}$	$3{,}48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16{,}00 \times 10^{-5}$	$11{,}9 \times 10^{-5}$	$4{,}11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887

Dados adicionais, obtidos do mesmo modo, são mostrados na Tabela 13-2.

A Figura 13-3 é um gráfico com os dados apresentados na Tabela 13-2, que ilustra as espécies de desvios da lei de Beer que surgem quando o sistema absorvedor sofre dissociação ou associação. Observe que a direção da curvatura é oposta nos dois comprimentos de onda.

Desvios Instrumentais Aparentes com Radiação Policromática

A obediência estrita à lei de Beer é observada apenas com radiação verdadeiramente monocromática; essa observação é outra manifestação do caráter limite da lei. Infelizmente, o uso de radiação restrita a um único comprimento de onda quase nunca é prático, porque dispositivos que isolam partes do espectro de uma fonte contínua produzem uma banda mais ou menos simétrica de comprimentos de onda em torno daquele desejado (ver Figuras 7-13 e 7-14, por exemplo).

A dedução a seguir mostra o efeito de radiação policromática sobre a lei de Beer.

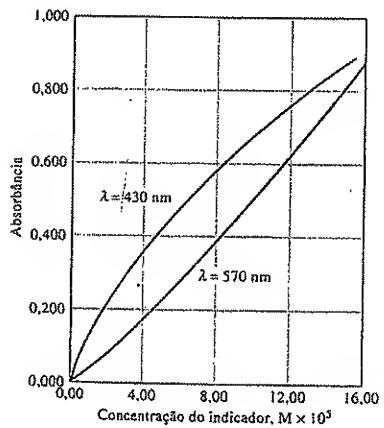


Figura 13-3 Desvios químicos da lei de Beer para soluções não-tamponadas do indicador HIn. Para os dados, veja o Exemplo 13-1.

Consideremos um feixe consistindo de apenas dois comprimentos de onda λ' e λ". Supondo que a lei de Beer se aplique estritamente para cada um desses comprimentos de onda individuais, podemos escrever para a radiação λ'

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \epsilon' bc$$

ou

$$P_0'/P' = 10^{\epsilon' bc}$$

e

$$P' = P_0' 10^{-\epsilon' bc}$$

Do mesmo modo, para λ"

$$P'' = P_0'' 10^{-\epsilon'' bc}$$

Quando uma medida de absorbância é feita com radiação composta de ambos os comprimentos de onda, a potência do feixe emergente da solução é dado por $P' + P''$ e a do feixe do solvente é por $P_0' + P_0''$. Assim, a absorbância medida A_m é

$$A_m = \log \frac{(P_0' + P_0'')}{(P' + P'')}$$

Substituindo P' e P'' temos

$$A_m = \log \frac{(P_0' + P_0'')}{(P_0' 10^{-\epsilon' bc} + P_0'' 10^{-\epsilon'' bc})}$$

ou

$$A_m = \log(P_0' + P_0'') - \log(P_0' 10^{-\epsilon' bc} + P_0'' 10^{-\epsilon'' bc})$$

Agora, quando $\epsilon' = \epsilon''$, esta equação fica assim simplificada

$$A_m = \epsilon' bc$$

e a lei de Beer é seguida. Conforme mostrado na Figura 13-4, no entanto, a relação entre A_m e a concentração não é mais linear quando as absortividades diferem; mais ainda, com o aumento da diferença entre ϵ' e ϵ'' podem ser esperados maiores desvios da linearidade. Essa dedução pode ser expandida para incluir mais comprimentos de onda; o efeito permanece o mesmo.

É um fato experimental que os desvios da lei de Beer resultantes do uso de um feixe policromático não são apreciáveis, desde que a radiação usada não englobe uma região

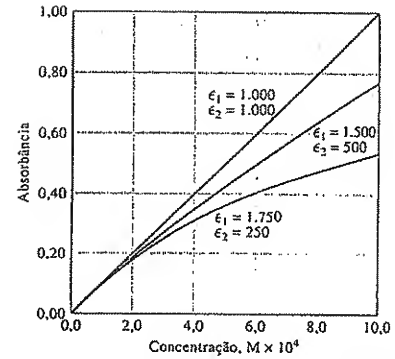


Figura 13-4 Desvios da lei de Beer com luz policromática. O absorvente tem as absortividades molares indicadas nos dois comprimentos de onda λ' e λ".

espectral na qual o absorvente exiba variações grandes de absorção em função do comprimento de onda. Essa observação está ilustrada na Figura 13-5.

Também foi observado experimentalmente que, para medidas de absorbância nos máximos de picos estreitos, os desvios da lei de Beer não são significativos se a largura de banda efetiva do monocromador ou filtro $\Delta\lambda_{ef}$ (Equação 7-17) for menor que 1/10 da metade da largura a meia altura da banda do pico de absorção.

Desvios Instrumentais na Presença de Radiação Espúria

Mostramos, no Capítulo 7, que a radiação emanada de um monocromador normalmente está contaminada com pequenas quantidades de radiação espalhada ou espúria, que atinge a fenda de saída como resultado de reflexão ou espalhamento de várias superfícies internas. Com freqüência, a radiação espúria difere grandemente em comprimento de onda daquele da radiação principal e, além disso, pode não ter passado pela amostra.

Quando as medidas são feitas na presença de radiação espúria, a absorbância observada é dada por

$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

onde P_s é a potência de radiação espúria não-absorvida. A Figura 13-6 mostra um gráfico de A' *versus* concentração para várias razões entre P_s e P_0. É preciso salientar que, em altas concentrações e caminhos ópticos mais longos, a radiação espúria pode também causar desvios significativos da relação linear entre absorbância e caminho óptico.[4]

Observe, também, que os desvios instrumentais ilustrados nas Figuras 13-5 e 13-6 resultam em absorbâncias menores que as teóricas. Pode ser mostrado que os desvios instrumentais sempre levam a erros de absorbância negativos.[5]

13C EFEITOS DO RUÍDO INSTRUMENTAL EM ANÁLISES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

A exatidão e precisão das análises espectrofotométricas são freqüentemente limitadas pelas incertezas ou pelos ruídos associados ao instrumento.[6] Uma discussão geral do ruído instrumental e otimização da relação sinal-ruído pode ser encontrada no Capítulo 5; pode ser útil rever esse material antes de realizar um estudo detalhado desta seção.

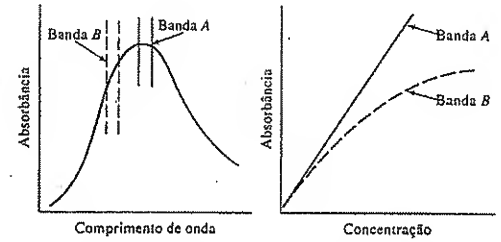


Figura 13-5 Efeito de radiação policromática sobre a lei de Beer. A banda *A* exibe um pequeno desvio porque ε não muda significativamente neste intervalo. A banda *B* mostra um desvio considerável porque ε sofre uma variação significativa nessa região.

[4] Para uma discussão sobre os efeitos da radiação espúria, veja M. R. Sharpe. *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 339A.

[5] E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, p. 73. New York: Wiley, 1981.

[6] Veja L. D. Rothman, S. R. Crouch, and J. D. Ingle Jr., *Anal. Chem.*, 1975, *47*, 1226; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Anal. Chem.*, 1972, *44*, 1375; H. L. Pardue, T. E. Hewitt, and M. J. Milano, *Clin. Chem.*, 1974, *20*, 1028; J. O. Erickson and T. Surles, *Amer. Lab.*, 1976, *8* (6), 41; *Optimum Parameters for Spectrophotometry*. Palo Alto, CA: Varian Instruments Division, 1977.

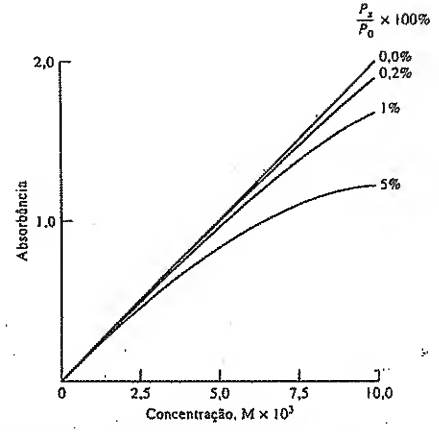


Figura 13-6 Desvio aparente da lei de Beer causada por várias quantidades de radiação espúria.

13C-1 Ruído Instrumental como Função da Transmitância

Como foi apontado anteriormente, uma medida espectrofotométrica engloba três etapas: ajuste de 0% T, ajuste de 100% T e uma medida do % T com a amostra no percurso da radiação. Os ruídos associados com cada uma dessas etapas se combinam para dar uma incerteza efetiva para o valor final obtido para T. A relação entre o ruído encontrado na medida de T e a incerteza na concentração pode ser obtida escrevendo-se a lei de Beer na forma

$$c = -\frac{1}{\epsilon b}\log T = -\frac{0,434}{\epsilon b}\ln T \qquad (13\text{-}10)$$

Para se relacionar o desvio-padrão na concentração σ_c em relação ao desvio-padrão na transmitância σ_T, procedemos como na Seção a1B-4, Apêndice 1, fazendo a derivada parcial dessa equação com relação a T, mantendo b e c constantes. Isto é,

$$\frac{\partial c}{\partial T} = -\frac{0,434}{\epsilon b T}$$

A aplicação da Equação a1-28 (Apêndice 1) fornece

$$\sigma_c^2 = \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2 = \left(\frac{-0,434}{\epsilon b T}\right)^2 \sigma_T^2 \qquad (13\text{-}11)$$

Dividindo a Equação 13-11 pelo quadrado da Equação 13-10 temos

$$\left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_T}{T\ln T}\right)^2$$

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{\sigma_T}{T\ln T} = \frac{0,434\sigma_T}{T\log T} \qquad (13\text{-}12)$$

Para um número limitado de medidas, substituímos os desvios-padrão das populações σ_c e σ_T pelos desvios-padrão de amostragem s_c e s_T (Seção a1B-1, Apêndice 1) e obtemos

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0,434 s_T}{T\log T} \qquad (13\text{-}13)$$

Essa equação relaciona o desvio-padrão *relativo* de c (s_c/c) com o desvio-padrão absoluto da medida de transmitância (s_T). Experimentalmente, s_T pode ser obtido fazendo-se, por exemplo, 20 repetições de uma medida de transmitância (N=20) de uma solução, exatamente da mesma maneira e substituindo os dados na Equação a1-9, Apêndice 1.

Examinando a Equação 13-13, vemos que a incerteza em uma medida fotométrica de concentração varia de forma não-linear com a magnitude da transmitância. A situação é um pouco mais complicada que a sugerida pela Equação 13-13, no entanto, porque a incerteza s_T é, em muitas circunstâncias, também *dependente de T*.

13C-2 Fontes de Ruído Instrumental

Em um detalhado estudo teórico e experimental, Rothman, Crouch e Ingle descreveram várias fontes de incertezas instrumentais e mostraram os efeitos resultantes na precisão de medidas de absorbância ou transmitância.[7] Essas incertezas caem em três categorias, dependendo de como elas são afetadas pela magnitude da fotocorrente e, portanto, T. Para as *incertezas do Caso I*, a precisão é independente de T; isto é, s_T é igual a uma constante k_1. Para as *incertezas do Caso II*, a precisão é diretamente proporcional a $\sqrt{T^2 + T}$. Finalmente, as *incertezas do Caso III* são diretamente proporcionais a T. A Tabela 13-3 resume a informação sobre as fontes desses três tipos de incerteza e as espécies de instrumentos nos quais cada um deles pode ser encontrado.

Caso I: $s_T = k_1$

As incertezas do Caso I são freqüentemente encontradas em espectrofotômetros para o ultravioleta ou visível de baixo custo ou fotômetros que são equipados com medidores ou leitores digitais com resolução limitada. Por exemplo, um instrumento típico pode ser equipado com um medidor tendo uma escala de 5 a 7 polegadas que permite leitura de 0,2 a 0,5% do fundo de escala. Aqui, a incerteza absoluta em T

[7] L. D. Rothman, S. R. Crouch, and J. D. Ingle Jr., *Anal. Chem.*, 1975, *47*, 1226.

TABELA 13-3 Tipos e Fontes de Incertezas em Medidas de Transmitância

Categoria	Caracterizada por[a]	Fontes Típicas	Provavelmente será importante em
Caso I	$s_T = k_1$	Resolução de leitura limitada	Espectrofotômetros e fotômetros baratos tendo pequenas escalas de medida de transmitância
		Ruído Johnson em detector térmico	Espectrofotômetros IV e IV próximo e fotômetros
		Corrente residual e ruído do amplificador	Regiões nas quais a intensidade da fonte e a sensibilidade do detector são baixas
Caso II	$s_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$	Ruído *shot* em detector de fótons	Espectrofotômetros UV/visível de alta qualidade
Caso III	$s_T = k_3 T$	Incerteza de posicionamento de célula	Espectrofotômetros UV/visível e IV de alta qualidade
		Ruído *flicker* da fonte	Fotômetros e espectrofotômetros baratos

[a] k_1, k_2 e k_3 são constantes para um determinado sistema.

é a mesma de um extremo da escala ao outro. Uma limitação similar na resolução da leitura é encontrada em alguns instrumentos digitais.

Espectrofotômetros infravermelho e infravermelho próximo também exibem comportamento do Caso I. Nestes, o erro limite aleatório normalmente provém do ruído Johnson no detector térmico. Lembre-se (Seção 5B-2) que esse tipo de ruído é independente da magnitude da fotocorrente; de fato, flutuações são observadas mesmo na ausência de radiação e, portanto, de corrente líquida.

A corrente residual e o ruído do amplificador são geralmente pequenos em comparação com outras fontes de ruído em instrumentos fotométricos ou espectrofotométricos e tornam-se importantes apenas em condições de fotocorrentes baixas, nas quais a intensidade da lâmpada ou a sensibilidade do fotodetector são baixas. Por exemplo, tais condições são freqüentemente encontradas nos extremos da faixa de comprimento de onda de um instrumento.

A precisão dos dados de concentração obtidos com um instrumento que é limitado por ruído do Caso I pode ser obtida diretamente pela substituição de um valor obtido experimentalmente por $s_T = k_1$ na Equação 13-13. Aqui, a precisão de uma determinação individual de *concentração* depende da magnitude de T, mesmo que a precisão instrumental seja independente de T. A terceira coluna da Tabela 13-4 mostra dados obtidos com a Equação 13-13 quando se supõe um desvio-padrão absoluto s_T de ± 0,003 ou ± 0,3%T. Um gráfico dos dados é mostrado pela curva A na Figura 13-7.

Uma incerteza de 0,3% T é típica de muitos espectrofotômetros ou fotômetros de preço moderado. Claramente, erros relativos de concentração de 1 a 2% devem ser esperados em tais instrumentos. É também evidente que uma precisão nesse nível somente pode ser conseguida se a absorbância da amostra estiver entre 0,1 e 1.

TABELA 13-4 Precisão Relativa de Medidas de Concentração em Função da Transmitância e Absorbância para as Três Categorias de Ruído Instrumental

		Desvio-Padrão Relativo na Concentração[a]		
Transmitância, T	Absorbância, A	Ruído do Caso I[b]	Ruído do Caso II[c]	Ruído do Caso III[d]
0,95	0,022	± 6,2	± 8,4	± 25,3
0,90	0,046	± 3,2	± 4,1	± 12,3
0,80	0,097	± 1,7	± 2,0	± 5,8
0,60	0,222	± 0,98	± 0,96	± 2,5
0,40	0,398	± 0,82	± 0,61	± 1,4
0,20	0,699	± 0,93	± 0,46	± 0,81
0,10	1,00	± 1,3	± 0,43	± 0,56
0,032	1,50	± 2,7	± 0,50	± 0,38
0,010	2,00	± 6,5	± 0,65	± 0,28
0,0032	2,50	± 16,3	± 0,92	± 0,23
0,0010	3,00	± 43,4	± 1,4	± 0,19

[a] $(s_c/c) \times 100\%$.
[b] Da Equação 13-13 com $s_T = k_1 = \pm 0,0030$.
[c] Da Equação 13-14 com $k_2 = \pm 0,0030$.
[d] Da Equação 13-15 com $k_3 = \pm 0,013$.

Caso II: $s_T = k_2\sqrt{T^2 + T}$

Este tipo de incerteza freqüentemente limita a precisão dos instrumentos de melhor qualidade. Ela tem origem no ruído eletrônico *shot* (Seção 5B-2), que pode ser esperado sempre que a passagem de eletricidade envolver transferência de carga através de uma junção, como o movimento de elétrons do cátodo ao ânodo de uma célula fotomultiplicadora. Aqui, uma corrente elétrica resulta de uma série de eventos discretos (emissão de elétrons de um cátodo), cujo número por unidade de tempo é distribuído de modo aleatório ao redor de um valor médio. A magnitude da flutuação de corrente é proporcional à raiz quadrada da corrente (ver Equação 5.5). O efeito do ruído *shot* em s_c é obtido substituindo-se s_T na Equação 13-13. Um rearranjo conduz a

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0,434\,k_2}{\log T}\sqrt{\frac{1}{T} + 1} \qquad (13\text{-}14)$$

Os dados na coluna 4 da Tabela 13-4 foram obtidos com a ajuda da Equação 13-14. A curva B da Figura 13-7 é um gráfico com esses dados. Observe o intervalo de absorbância muito maior que pode ser abrangido sem perda significativa de exatidão quando o ruído *shot*, em vez do ruído Johnson, é limitante da precisão. Esse intervalo expandido representa uma grande vantagem em detectores do tipo fotônico sobre os detectores do tipo térmico, que estão representados pela curva *A* na figura. Do mesmo modo que os instrumentos limitados pelo ruído Johnson, os instrumentos limitados pelo ruído *shot* não fornecem dados de concentração muito confiáveis para transmitâncias maiores que 95% (ou $A < 0,02$).

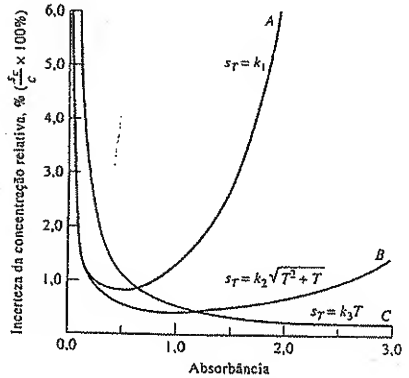


Figura 13-7 Incertezas relativas de concentração originadas por diferentes categorias de ruído instrumental: *A*, Caso I; *B*, Caso II; *C*, Caso III. Os dados utilizados são os da Tabela 13-4.

Caso III: $s_T = k_3 T$

Uma origem de ruído deste tipo está na deriva (*drift*) lenta na potência de radiação de uma fonte; esse tipo de ruído pode ser chamado de *ruído flicker da fonte* (Seção 5B-2). O efeito de flutuações na intensidade de uma fonte pode ser minimizado pelo uso de uma fonte de alimentação com tensão constante ou uma montagem com feixe dividido (pág. 289). Em muitos instrumentos, o ruído *flicker* da fonte não limita seu desempenho.

Uma fonte de ruído importante e muito freqüentemente encontrada, a qual é proporcional à transmitância, origina-se da falha no posicionamento de células de referência e de amostra de modo reprodutível com relação ao feixe durante medidas de transmitância repetidas. Todas as células têm pequenas imperfeições. Assim, as perdas por espalhamento e reflexão variam se diferentes regiões da janela da célula forem expostas ao feixe; o resultado são pequenas variações de transmitância. Rothman, Crouch e Ingle mostraram que essa incerteza freqüentemente é a limitação mais comum na exatidão obtida nos espectrofotômetros ultravioleta/visível de alta qualidade. Essa também é uma importante fonte de incerteza em instrumentos infravermelhos.

Um método para reduzir o efeito do posicionamento de células com um instrumento de feixe duplo é deixar as células no lugar durante a calibração e a análise; novos padrões e amostras são introduzidos após lavagem e enxágüe das células no local com uma seringa. Deve-se ter cuidado para evitar tocar ou mover as células durante esse processo.

O efeito de incertezas que são proporcionais à transmitância nos resultados analíticos pode ser obtido pela substituição de $s_T = k_3 T$ na Equação 13-13, o que resulta

$$\frac{s_c}{c} = -\frac{0,434\,k_3}{\log T} \qquad (13\text{-}15)$$

A coluna 5 da Tabela 13-4 contém dados obtidos da Equação 13-15 quando se pressupõe o valor de 0,013 para k_3, o que se aproxima do valor observado no estudo de Rothman, Crouch e Ingle. Os dados estão exibidos na curva *C* na Figura 13-7.[8]

13C-3 Efeito da Abertura de Fenda em Medidas de Absorbância

Como foi mostrado na Seção 7C-3, aberturas de fenda estreitas são necessárias para resolver espectros complexos.[9] Por exemplo, a Figura 13-8 ilustra a perda de detalhe que acompanha o uso de fendas mais largas. Nesse exemplo, o

[8] Para ver como um ajuste de curvas pode ser usado para extrair k_1, k_2 e k_3 de dados experimentais de absorção, veja F. J. Holler, *Mathcad Applications for Analytical Chemistry*, pp. 147-149. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1994.

[9] Para uma discussão sobre os efeitos da abertura de fenda em espectros, veja *Optimum Parameters for Spectrophotometry*. Palo Alto, CA: Varian Instruments Division, 1977; F. C. Strong III, *Anal. Chem.*, 1976, *48*, 2155; D. D. Gilbert, *J. Chem. Educ.*, 1991, *68*, A278.

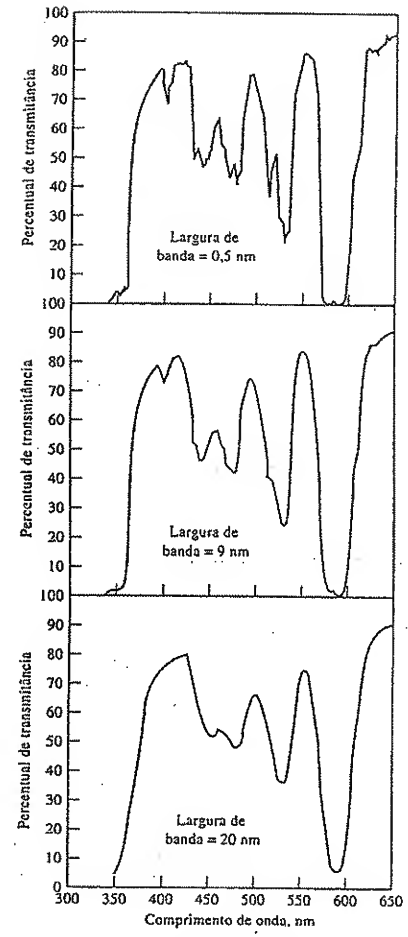


Figura 13-8 Efeito da largura de banda no detalhamento espectral. Amostra de vidro didímio (espectros fornecidos por cortesia da *Amsco Instrument Company [ex-G. K. Turner Associates, Carpinteria, CA]*)

espectro de transmitância de um vidro didímio foi obtido com ajustes de fendas que forneceram larguras de banda efetivas de 0,5, 9 e 20 nm. A perda progressiva de detalhes espectrais é clara. Para estudos qualitativos, tais perdas freqüentemente podem ser importantes.

A Figura 13-9 ilustra um segundo efeito da abertura da fenda em espectros constituídos de picos estreitos. Aqui, o espectro de uma solução de cloreto de praseodímio foi obtido com ajustes de fenda de 1,0, 0,5 e 0,1 mm. Observe que as absorbâncias máximas dos picos aumentam de modo significante (em até 70% para um dos casos) à medida que a abertura da fenda diminui. Para ajustes de fenda menores que aproximadamente 0,14 mm, observou-se que as absorbâncias tornam-se independentes da abertura da fenda. Uma inspeção cuidadosa da Figura 13-8 mostra o mesmo tipo de efeito. Em ambos os conjuntos de espectros, as áreas sob os picos são as mesmas, mas aberturas de fenda grandes dão origem a picos mais largos e mais baixos.

É evidente em ambas as ilustrações que uma medida quantitativa de bandas de absorção estreitas exige o uso de aberturas da fenda estreitas ou, alternativamente, ajustes muito reprodutíveis da abertura da fenda.

Infelizmente, um decréscimo na abertura da fenda é acompanhado por uma redução quadrática na potência da energia radiante; para fendas muito estreitas, o detalhamento espectral pode ser perdido devido a uma diminuição na relação sinal-ruído. Essa situação torna-se particularmente séria em regiões espectrais nas quais a potência da fonte ou a sensibilidade do detector são baixas. Nessas circunstâncias, um ruído em qualquer desses componentes ou em seus circuitos eletrônicos associados pode causar perda parcial ou total da estrutura espectral fina.

Em geral, é uma boa prática estreitar as fendas não mais do que o necessário para resolver o espectro em questão. Com um espectrofotômetro de fenda variável, o ajuste correto pode ser determinado fazendo-se a aquisição de espectros com fendas progressivamente mais estreitas, até que as alturas dos picos fiquem constantes. Geralmente alturas constantes dos picos são observadas quando a largura de banda efetiva do instrumento é 0,1 ou menor que a largura de banda efetiva do pico de absorção.

13C-4 Efeito da Radiação Espalhada em Comprimentos de Onda Limites de um Instrumento

Já observamos que a radiação espalhada pode causar desvios da lei de Beer. Quando se tenta fazer medidas nos comprimentos de onda limites de um instrumento, os efeitos da radiação espúria podem ser ainda mais sérios e ocasionalmente podem levar ao aparecimento de falsos picos de absorção. Por exemplo, consideremos um espectrofotômetro para a região visível equipado com sistema óptico de vidro, fonte de tungstênio e uma célula fotovoltaica como detector. Em comprimentos de onda abaixo de aproximadamente 380 nm, as janelas, célula e prisma começam a absorver radiação, reduzindo assim a energia que atinge o transdutor. A potência da fonte cai rapidamente nessa região também; do mesmo modo, cai a sensibilidade do dispositivo fotoelétrico. Assim, o sinal total para o ajuste de 100% *T* pode ser de apenas 1 a 2% daquele na região entre 500 e 650 nm.

A radiação espalhada, no entanto, freqüentemente é constituída de comprimentos de onda aos quais o instrumento é altamente sensível. Assim, o seu efeito pode ser enormemente aumentado. De fato, em algumas circunstân-

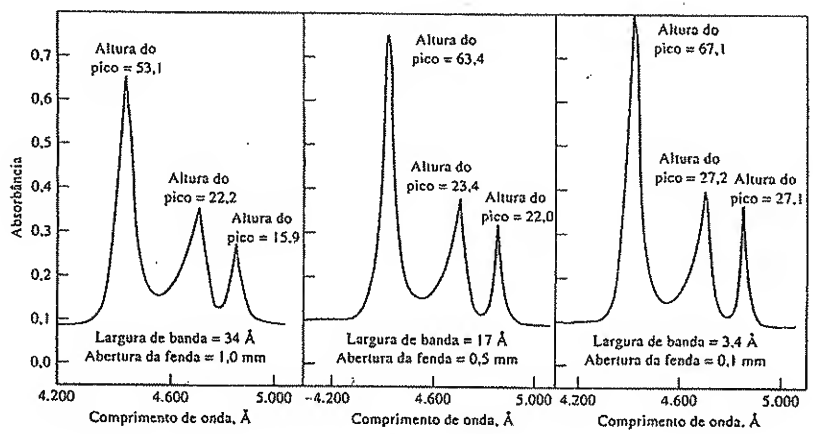


Figura 13-9 Efeito da abertura da fenda e largura de banda nas alturas de picos. Aqui, a amostra é uma solução de cloreto de praseodímio *(de* Optimum Spectrophotometer Parameters, Application Report *AR* 14-2. *Cary Instruments: Monrovia, CA, com permissão)*

cias, o sinal de saída produzido pela radiação espúria pode exceder ao do feixe do monocromador; nessas circunstâncias, a absorbância medida diz respeito tanto à radiação dispersa como à radiação para a qual o instrumento está ajustado.

Um exemplo de aparição de pico falso nos comprimentos de onda limites de um espectrofotômetro na região visível é mostrado na Figura 13-10. O espectro de uma solução de cério(IV) obtido com um espectrofotômetro ultravioleta/visível, sensível na região de 200 a 750 nm, é mostrado pela curva *B*. A curva *A* é um espectro da mesma solução obtido com um espectrofotômetro visível simples. O máximo aparente mostrado na curva *A* surge porque o instrumento responde à radiação espúria com comprimentos de onda acima de 400 nm, os quais (como pode ser visto nos espectros) não são absorvidos pelos íons cério(IV).

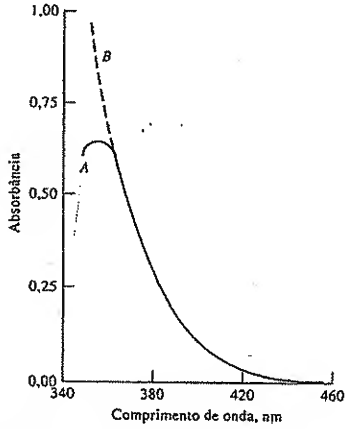


Figura 13-10 Espectros de cério(IV) obtidos com um espectrofotômetro usando vidro (*A*) e quartzo (*B*). O pico falso em *A* surge da transmissão de radiação espúria de maiores comprimentos de onda.

O mesmo efeito é observado algumas vezes em instrumentos ultravioleta/visível ao se tentar medir absorbâncias em comprimentos de onda abaixo de 200 nm.

13D INSTRUMENTAÇÃO

O cientista interessado em medidas de absorção molecular nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo tem uma centena ou mais de tipos e modelos de instrumentos para escolher. Alguns são simples e baratos (algumas centenas de dólares); outros são dispositivos computadorizados e complexos, custando US$ 30 mil ou mais. Para muitas aplicações, os instrumentos simples fornecem informações tão rápida e satisfatoriamente como as obtidas através dos instrumentos mais sofisticados. Por outro lado, os instrumentos mais complicados foram desenvolvidos para tarefas diferentes, demoradas ou impossíveis de serem realizadas pelos instrumentos simples.[10]

[10] Para um artigo interessante abordando instrumentos comerciais para medidas no ultravioleta/visível, veja R. Jarnutowski, J. R. Ferraro, and D. C. Lankin, *Spectroscopy*, 1992, 7 (7), 22; I. R. Altemose, *J. Chem. Educ.*, 1986, 63, A216, A262.

13D-1 Componentes dos Instrumentos

Instrumentos para medir a absorção de radiação ultravioleta, visível e infravermelho próximo são constituídos de um ou mais (1) fontes, (2) seletores de comprimento de onda, (3) recipientes para amostra, (4) transdutores de radiação e (5) processadores de sinal e dispositivos de leitura. O projeto e o desempenho dos componentes 2, 4 e 5 já foram descritos no Capítulo 7 e, portanto não serão discutidos aqui novamente. Vamos, no entanto, considerar brevemente as características das fontes e dos recipientes de amostra para a região de 185 a 3.000 nm.

Fontes

Para o propósito de medidas de absorção molecular, necessita-se de uma fonte contínua cuja potência não varie bruscamente em uma faixa considerável de comprimento de onda.

Lâmpadas de Deutério e Hidrogênio. Um espectro contínuo na região do ultravioleta é produzido por excitação elétrica de deutério ou hidrogênio em baixa pressão. O mecanismo pelo qual um espectro contínuo é produzido envolve a formação inicial de uma espécie *molecular* excitada, seguida de dissociação da molécula excitada para produzir duas espécies atômicas mais um fóton ultravioleta. As reações para o deutério são

$$D_2 + E_e \rightarrow D_2^* \rightarrow D' + D'' + h\nu$$

onde E_e é a energia elétrica absorvida pela molécula e D_2^* é a molécula de deutério excitada. O balanço de energia para o processo global pode ser representado pela equação

$$E_e = E_{D_2^*} = E_{D'} + E_{D''} + h\nu$$

Aqui, $E_{D_2^*}$ é a *energia fixa quantizada* de D_2^*, enquanto que $E_{D'}$ e $E_{D''}$ são as *energias cinéticas* dos dois átomos de deutério. A soma das duas últimas pode variar continuamente de zero até $E_{D_2^*}$. Desse modo, a energia e a freqüência do fóton também podem variar continuamente. Ou seja, quando as duas energias cinéticas forem pequenas, $h\nu$ será grande, e vice-versa. A conseqüência é um espectro realmente contínuo que se estende de aproximadamente 160 nm até o início da região visível (ver Figura 13-11).

A maior parte das lâmpadas modernas desse tipo contém deutério e é do tipo de baixa tensão, no qual é formado um arco entre um filamento aquecido recoberto de óxido e um eletrodo metálico. O filamento aquecido fornece elétrons para manter uma corrente contínua quando se aplica aproximadamente 40 V; uma fonte estabilizada é necessária para intensidades constantes.

Um aspecto importante de lâmpadas de descarga de deutério e hidrogênio é a forma da abertura entre os dois eletrodos, que limita a descarga em um caminho estreito. Como conseqüência, uma esfera de radiação intensa de cerca de 1 a 1,5 mm de diâmetro é produzida. O deutério produz uma esfera um pouco maior e mais intensa que o hidrogênio, o que explica o maior uso do primeiro.

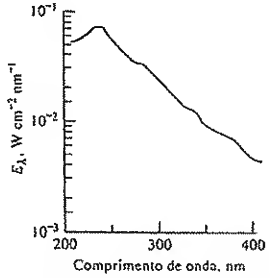


Figura 13-11 Emissão de uma lâmpada de deutério.

Ambas produzem um espectro contínuo útil na região de 160 a 375 nm. Em comprimentos de onda maiores (> 400 nm), as lâmpadas produzem linhas de emissão, que estão superpostas ao espectro contínuo. Para muitas aplicações, essas linhas representam um problema; no entanto, podem ser úteis para calibração do comprimento de onda de instrumentos de absorção.

Janelas de quartzo precisam ser usadas em lâmpadas de deutério e hidrogênio, uma vez que o vidro absorve fortemente em comprimentos de onda abaixo de aproximadamente 350 nm.

Lâmpadas de Filamento de Tungstênio. A fonte mais comum de radiação visível e infravermelho próximo é a lâmpada de filamento de tungstênio. A distribuição de energia dessa fonte aproxima-se da de um corpo negro e é, portanto, dependente da temperatura. A Figura 6-8 ilustra o comportamento da lâmpada de filamento de tungstênio a 3.000 K. Na maioria dos instrumentos de absorção, a temperatura de operação do filamento é 2.870 K; a maior parte da energia é, portanto, emitida na região do infravermelho. Uma lâmpada de filamento de tungstênio é útil na região de comprimentos de onda entre 350 e 2.500 nm. O limite inferior é imposto pela absorção de radiação pelo encapsulamento de vidro que contém o filamento.

Na região visível, a energia emitida por uma lâmpada de tungstênio varia aproximadamente com a quarta potência da voltagem de operação. Como conseqüência, um controle fino de tensão é necessário para se obter uma fonte de radiação estável. Transformadores de tensão constante ou estabilizadores eletrônicos de tensão geralmente são empregados para se obter a estabilidade exigida. Como alternativa, a lâmpada pode ser operada por uma bateria de 6 V, que fornece uma tensão notavelmente estável, se for mantida em boa condição.

As lâmpadas de tungstênio/halogênio contêm uma pequena quantidade de iodo em um encapsulamento de

quartzo que contém o filamento de tungstênio. O quartzo é necessário por causa da alta temperatura de operação da lâmpada (~3.500 K). O tempo de vida de uma lâmpada tungstênio/halogênio é maior do que o dobro daquele de uma lâmpada comum. Esse acréscimo de vida provém da reação do iodo com tungstênio gasoso que se forma por sublimação e que geralmente limita a vida do filamento; o produto é WI_2 volátil. Quando moléculas desse composto atingem o filamento, ocorre decomposição, o que redeposita tungstênio. As lâmpadas tungstênio/halogênio são significativamente mais eficientes e estendem bastante a faixa de emissão para o ultravioleta. Por essas razões, elas são encontradas em muitos instrumentos espectroscópicos modernos.

Lâmpadas de Arco de Xenônio. Esta lâmpada produz radiação intensa pela passagem de corrente em uma atmosfera de xenônio. O espectro é contínuo na faixa entre 200 e 1.000 nm, com máxima intensidade ocorrendo em cerca de 500 nm (ver Figura 6-18). Em alguns instrumentos, a lâmpada é operada intermitentemente por descargas regulares de um capacitor; são obtidas intensidades altas.

Recipientes para Amostra

Em comum com os outros elementos ópticos de um instrumento de absorção, as células, ou *cubetas*, que contêm a amostra e o solvente precisam ser construídas com um material que deixe passar radiação na região espectral de interesse. Assim, conforme o mostrado na Figura 7-2 a, necessita-se de quartzo ou sílica fundida para se trabalhar na região ultravioleta (abaixo de 350 nm); ambas as substâncias são transparentes na região visível e são transparentes até cerca de 3 μm na região do infravermelho. Podem ser usados vidros de silicato na região entre 350 e 2.000 nm. Recipientes de plástico têm aplicação na região visível.

As melhores células têm janelas que são perfeitamente normais à direção do feixe, para minimizar perdas por reflexão. O comprimento da célula mais comum para estudos nas regiões visível e ultravioleta é de 1 cm; células calibradas e casadas desse tamanho estão disponíveis comercialmente. Outros comprimentos de caminho óptico, de 0,1 cm (e menores) até 10 cm, podem também ser adquiridos, bem como espaçadores transparentes para diminuir o caminho óptico de células de 1 cm para 0,1 cm.

Por razões de economia, células cilíndricas são algumas vezes empregadas nas regiões ultravioleta e visível. Um cuidado especial precisa ser tomado ao se duplicar a posição da célula com relação ao feixe; de outro modo, variações no caminho óptico e perdas por reflexão nas superfícies curvas podem causar erros significativos.

A qualidade de dados de absorbância depende fundamentalmente do modo como as células casadas são usadas e mantidas. Impressões digitais, gordura ou outros depósitos nas paredes alteram significativamente as características de transmissão de uma célula. Assim, uma cuidadosa limpeza antes e depois do uso é imperativa; a superfície das janelas não deve ser tocada durante o manuseio. Células casadas nunca podem ser secas por aquecimento em estufa ou em uma chama – esse tratamento pode causar danos físicos ou uma mudança no caminho óptico. As células deveriam ser calibradas uma contra a outra regularmente com uma solução absorvente.

13D-2 Tipos de Instrumentos

Nesta seção, consideramos quatro tipos de instrumentos espectroscópicos: (1) feixe único, (2) feixe duplo espacial, (3) feixe duplo temporal e (4) multicanal.

Instrumentos de Feixe Único

A Figura 13-12a mostra esquematicamente um instrumento de feixe único para medidas de absorção. Consiste de uma das fontes de radiação descritas em seção anterior deste capítulo, um filtro ou monocromador para seleção do comprimento de onda, células casadas que podem ser interpostas alternadamente no feixe de radiação, um dos transdutores descritos na Seção 7E, um amplificador e um dispositivo de leitura. Normalmente, um instrumento de feixe único requer uma fonte estabilizada de tensão para evitar erros resultantes de variação da intensidade do feixe durante o tempo necessário para fazer o ajuste de 100% T e determinar % T para o analito.

Os instrumentos de feixe único variam amplamente em complexidade e características de desempenho. O mais simples e barato consiste de uma lâmpada de tungstênio operada por bateria como fonte, um conjunto de filtros de vidro para seleção de comprimento de onda, tubos de ensaio para suportes de amostra, uma célula fotovoltaica como transdutor e um pequeno microamperímetro como dispositivo de leitura. No outro extremo, estão os instrumentos sofisticados, controlados por computador, com uma faixa de 200 a 1.000 nm ou mais. Esses espectrofotômetros têm fontes intercambiáveis com lâmpadas de tungstênio e deutério, usam células retangulares de sílica e são equipados com um monocromador de alta resolução com rede de difração e fendas variáveis. Válvulas fotomultiplicadoras são usadas como transdutores e a saída é freqüentemente digitalizada e armazenada, de modo que ela pode ser impressa ou graficada de várias maneiras.

Instrumentos de Feixe Duplo

Muitos fotômetros e espectrofotômetros modernos são baseados em um projeto de feixe duplo. A Figura 13-12b ilustra um instrumento de feixe duplo espacial, no qual dois feixes são gerados no espaço por um espelho em formato de V, chamado divisor de feixe. Um feixe passa através da solução-referência até um fototransdutor e o outro atravessa simultaneamente a amostra até um segundo fotodetector casado. As duas saídas são amplificadas e sua razão (ou logaritmo da razão) é determinada eletronicamente e exibida em um dispositivo de leitura. Em instrumentos manuais, a medida é um processo de duas etapas, envolvendo primeiramente o ajuste de zero com um obturador colocado entre o seletor e o divisor de feixe. Na segunda etapa, o obturador é

Biblioteca Central/UEPB

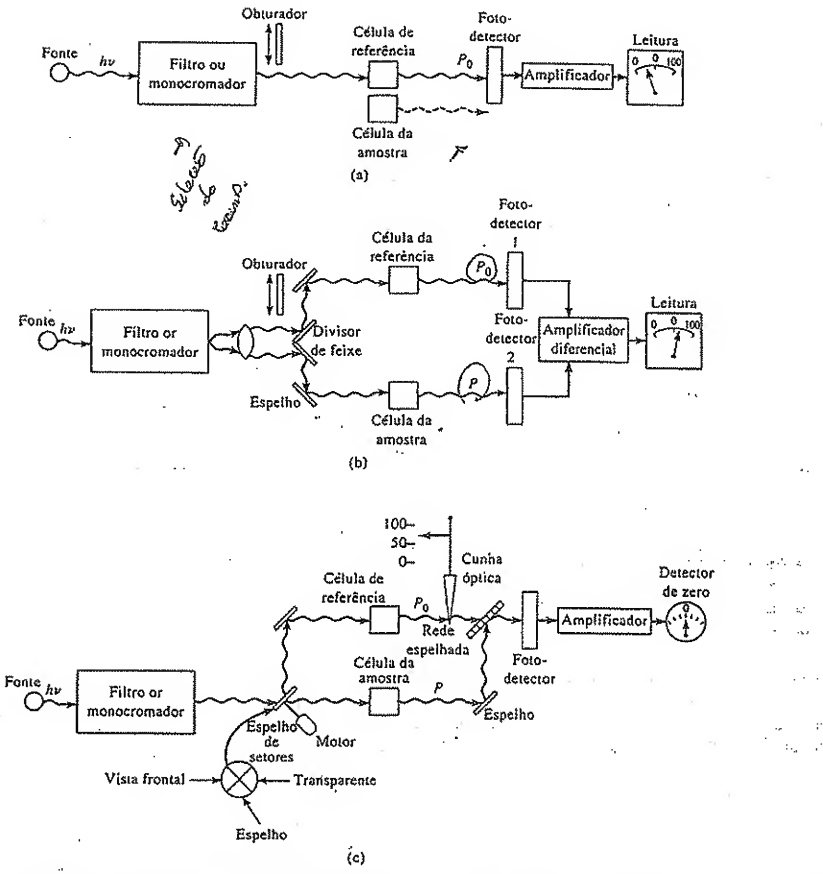


Figura 13-12 Esquemas de instrumentos para fotômetros e espectrofotômetros: (a) instrumento de feixe único; (b) instrumento de feixe duplo com feixes separados no espaço; (c) instrumento de feixe duplo com feixes separados no tempo.

aberto e a transmitância ou absorbância é lida diretamente do medidor.

O segundo tipo de instrumento de feixe duplo está ilustrado na Figura 13-12c. Os feixes são separados no tempo por um espelho giratório com setores que dirigem o feixe que vem do monocromador, primeiramente através da célula de referência e depois através da célula da amostra. Os pulsos de radiação são recombinados por outro espelho com setores, que transmite um pulso e reflete o outro para o transdutor. Conforme mostrado no detalhe chamado "vista frontal" na Figura 13-12c, o espelho de setores acionado por um motor é formado por segmentos em formato de fatias, metade das quais é espelhada e metade transparente. As seções espelhadas são mantidas em posição por armações de metal enegrecido que interrompem o feixe periodicamente e evitam que ele atinja o transdutor. O circuito de detecção está programado para empregar esses períodos para fazer o ajuste da corrente residual (*dark-current*, em inglês).

O instrumento apresentado na Figura 13-12c é de tipo de nulo, no qual o feixe que passa pelo solvente é atenuado até que sua intensidade se iguale a do feixe que passa pela amostra. A atenuação é obtida com uma cunha óptica, cuja transmissão diminui linearmente ao longo do seu comprimento. Assim, alcança-se a situação de nulo movendo a cunha no feixe até que os dois pulsos elétricos sejam idênticos, conforme indicado pelo detector de zero. A transmitância

(ou absorbância) é então lida diretamente no indicador fixado à cunha.

Os instrumentos de feixe duplo oferecem a vantagem de compensar tudo, exceto as flutuações mais rápidas na emissão radiante da fonte, bem como impulsos no transdutor e no amplificador. Eles também compensam grandes variações da intensidade da fonte com o comprimento de onda (ver Figura 13-11). Mais ainda, o modelo de feixe duplo presta-se bem ao registro contínuo de espectros de transmitância ou absorbância. Conseqüentemente, a maioria dos instrumentos registradores ultravioleta e visível são de feixe duplo (geralmente temporais). Os espectrofotômetros infravermelho de varredura freqüentemente estão baseados nesse esquema.

Instrumentos Multicanal

O tipo mais recente de espectrofotômetro, que apareceu no mercado no início dos anos 1980, é um instrumento de feixe simples baseado no transdutor com arranjo de diodos descrito na Seção 7E-3. Um esquema simplificado desse espectrômetro de arranjo de diodos é mostrado na Figura 13-13. A radiação de uma lâmpada é focalizada sobre o recipiente de solvente ou amostra e passa por um monocromador de rede fixa. A radiação dispersada incide sobre um transdutor de arranjo de diodos que, como mencionado anteriormente, constitui-se em um arranjo linear de várias centenas de fotodiodos que foram formados ao longo do comprimento de um *chip* de silício. Os *chips* geralmente têm de 1 a 6 cm de comprimento e as larguras dos diodos individuais são de 15 a 50 μm (ver Figura 13-14). Esse *chip* também contém um capacitor e uma chave eletrônica para cada diodo. Um registro de deslocamento controlado por computador fecha seqüencial e momentaneamente cada interruptor, o que causa o carregamento de cada capacitor a –5 V. A radiação que incide em cada superfície de diodo causa uma descarga parcial desse capacitor. Essa carga perdida é reposta no próximo ciclo de chaveamento. As correntes de carga resultantes, que são proporcionais à potência radiante, são amplificadas, digitalizadas e armazenadas na memória do computador. O ciclo inteiro é completado em poucos milissegundos.

A abertura de fenda do monocromador de um instrumento com arranjo de diodos é normalmente idêntica à largura dos diodos de silício. Assim, a saída de cada diodo corresponde à radiação de um comprimento de onda diferente e um espectro é obtido varrendo-se estas saídas seqüencialmente. Uma vez que a varredura eletrônica é muito rápida, dados para um espectro inteiro são acumulados em 1 s ou menos.

Um instrumento com arranjo de diodos é uma ferramenta poderosa para estudos de intermediários transientes em reações moderadamente rápidas, para estudos cinéticos e para determinação qualitativa e quantitativa de componentes que saem de uma coluna de cromatografia líquida ou uma coluna de eletroforese capilar. As desvantagens desse tipo de instrumento são sua resolução um pouco limitada (usualmente 1 a 2 nm) e seu custo moderadamente alto.

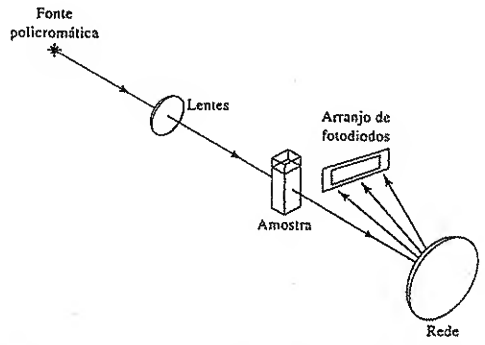


Figura 13-13 Diagrama de um espectrofotômetro multicanal baseado em uma rede e um transdutor com um arranjo de fotodiodos.

13D-3 Alguns Instrumentos Típicos

Nas seções que se seguem, são descritos alguns fotômetros e espectrofotômetros típicos. A escolha entre os diversos modelos que são oferecidos pelos fabricantes de instrumentos não foi baseada na qualidade do desempenho ou no custo, foi feita para ilustrar a ampla variedade de alternativas de projeto existente.

Fotômetros

Os fotômetros são ferramentas simples e relativamente baratas para se fazer análises por absorção. Os fotômetros de filtro são muitas vezes mais convenientes e mais robustos e são mais fáceis de se manipular que os espectrofotômetros mais sofisticados. Mais ainda, os fotômetros apresentam, de forma característica, alta emissão de energia radiante e, portanto, boa relação sinal-ruído com transdutores e circuitos

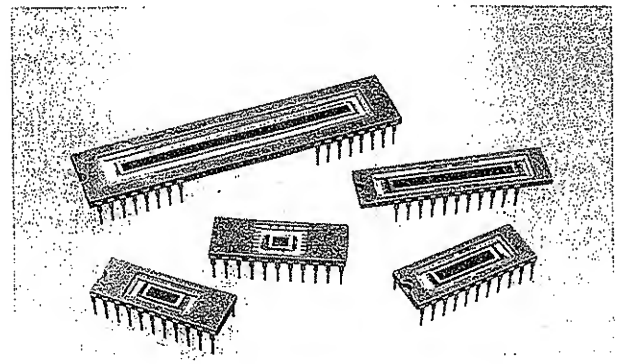


Figura 13-14 Arranjos de diodos de vários tamanhos *(cortesia de EG&G Reticon, Inc.)*

relativamente simples e baratos. Nos casos em que alta pureza espectral não é importante para um método (e freqüentemente não é), análises quantitativas podem ser realizadas com tanta exatidão com um fotômetro, como com uma instrumentação mais complexa.

Fotômetros no Visível. A Figura 13-15 apresenta os esquemas de dois fotômetros. A figura superior mostra um instrumento de feixe único e leitura direta consistindo de uma lâmpada de filamento de tungstênio, uma lente para fornecer um feixe de luz paralelo, um filtro e uma célula fotovoltaica. A corrente produzida é indicada por um microamperímetro, do qual é comumente inscrita com uma escala linear de 0 a 100. A medida de 0% T envolve um ajuste mecânico ou elétrico do ponteiro do medidor enquanto o obturador interrompe o feixe incidente. Em alguns instrumentos, o ajuste para se obter a leitura de fundo de escala (100% T) com o solvente no percurso da luz necessita uma variação na tensão aplicada à lâmpada. Em outros, é alterada a abertura de um diafragma colocado no caminho da luz. Uma vez que o sinal de uma célula fotovoltaica é linear em relação à potência da radiação que ela recebe, a leitura da escala com a amostra no percurso da luz será a porcentagem de transmitância, isto é, a porcentagem do fundo de escala. Pode-se substituí-la esta por uma escala logarítmica para se ter a absorbância da solução diretamente.

A Figura 13-15b é uma representação esquemática de um fotômetro de feixe duplo com detector de nulo (galvanômetro de zero central) que é similar ao mostrado na Figura 13-12b. Aqui, o feixe de luz é separado por um semi-espelho que transmite cerca de 50% da radiação incidente e reflete os outros 50%. Um feixe passa pela amostra e em seguida atinge uma célula fotovoltaica; o outro passa pelo solvente e atinge um transdutor similar. As saídas elétricas das duas células fotovoltaicas vão para resistores variáveis, um dos quais é calibrado como escala de transmitância em unidades lineares de 0 a 100. Um medidor sensível de corrente, que serve como detector de nulo, está conectado a ambos os resistores. Quando a diferença de potencial entre AB é igual àquela entre CD, não passa corrente pelo detector de nulo; em qualquer outra circunstância, uma corrente é indicada. No início, o contato à esquerda é acertado para 0% T; o obturador é fechado e o detector de nulo é centrado mecanicamente; a marca central corresponde, portanto, à corrente nula. Em seguida, o solvente é colocado em ambas as células e o contato A é posicionado em 100 (acerto de 100% T); com o obturador aberto, o contato C é ajustado até que seja indicada corrente é igual a zero. A substituição do solvente pela amostra em uma das células provoca o decréscimo da potência radiante que atinge a fotocélula de trabalho e um decréscimo correspondente no potencial de saída; uma corrente é então indicada pelo galvanômetro. O desbalanceamento é compensado movendo-se A para um valor menor. Na condição de balanceamento, a porcentagem de transmitância é lida diretamente na escala.

Fotômetros Tipo Sonda. A Figura 13-16 é a representação de um fotômetro do tipo de imersão interessante e comercialmente disponível, que usa uma fibra óptica para transmitir luz de uma fonte para uma camada de solução localizada entre a selagem de vidro na ponta da fibra e um espelho. A radiação refletida pelo último vai a um detector de fotodiodo por uma segunda fibra óptica. O fotômetro usa um amplificador com recortador eletrônico que é sincronizado com a fonte de luz; como resultado, o fotômetro não responde à radiação espúria. Seis filtros de interferência estão disponíveis, os quais podem ser intercambiados por meio de um botão localizado no painel do instrumento. Fil-

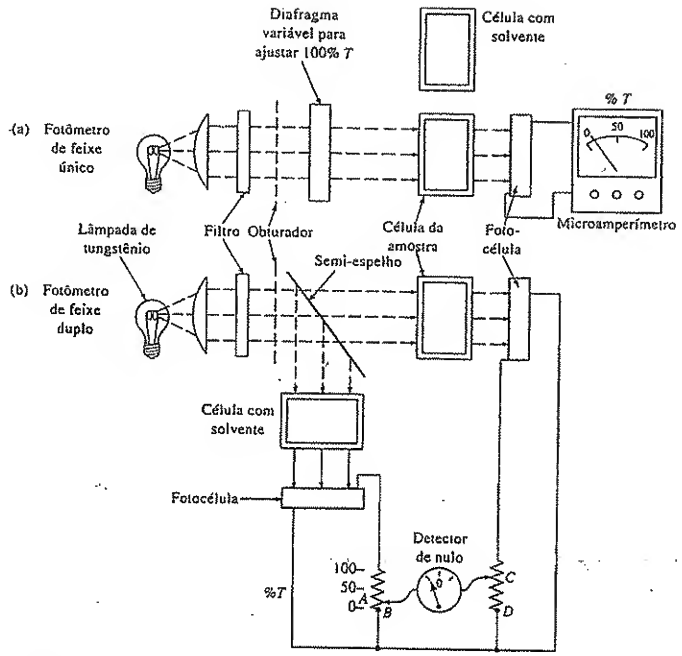


Figura 13-15 Fotômetros de feixe único e feixe duplo.

tros encomendados pelo usuário podem ser disponibilizados. As pontas de sondas são feitas de aço inoxidável, aço inox, Swagelok®, Pyrex® ou plástico resistente a ácidos, tipo Lexan®. Caminhos ópticos que variam de 1 mm a 10 cm estão disponíveis.

A absorbância é medida mergulhando-se primeiramente a sonda no solvente e, em seguida, na solução a ser medida. Esse dispositivo é particularmente útil para titulações fotométricas (Seção 14E).

Seleção dos Filtros. Os fotômetros são geralmente providos de vários filtros, cada um dos quais transmite uma porção diferente do espectro visível. A seleção do filtro apropriado para uma dada aplicação é importante porque a sensibilidade da medida depende diretamente dessa escolha. A cor da luz absorvida é o complemento da cor da própria solução. Um líquido parece vermelho, por exemplo, porque transmite a porção vermelha do espectro mas absorve a verde. É a intensidade da radiação verde que varia com a concentração; um filtro verde, portanto, deveria ser usado. Assim, em geral, o filtro mais apropriado para uma análise fotométrica será a cor complementar da solução que está sendo analisada. Se vários filtros de coloração próxima estão disponíveis, aquele que provoca o aparecimento da maior absorbância (ou menor transmitância) da amostra deveria ser usado.

Fotômetros de Absorção Ultravioleta

Fotômetros no ultravioleta freqüentemente servem como detectores em cromatografia líquida de alta eficiência. Nessa aplicação, uma lâmpada de vapor de mercúrio serve normalmente como fonte e a linha de emissão em 254 nm é isolada por filtros. Esse tipo de detector é descrito brevemente na Seção 28C-6.

Os fotômetros ultravioleta também são apropriados para monitorar continuamente a concentração de um ou mais fluxos de líquidos ou gases em instalações industriais. Os instrumentos são de feixe duplo espacial e freqüentemente usam uma linha de emissão do mercúrio, previamente isolada por um sistema de filtros. Aplicações típicas incluem a determinação de baixas concentrações de fenol em água servida, monitoração da concentração de cloro, mercúrio ou aromáticos em gases e a determinação da razão sulfeto de hidrogênio/dióxido de enxofre na atmosfera.

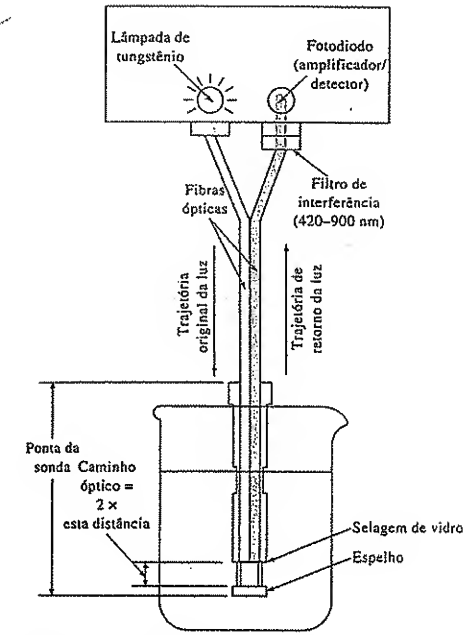


Figura 13-16 Esquema de um fotômetro tipo sonda *(cortesia de Brinkman Instrument Company, Division of Sybron Corporation, Westbury, NY)*

Espectrofotômetros

Numerosos espectrofotômetros estão disponíveis comercialmente. Alguns foram projetados apenas para a região visível; outros são aplicáveis nas regiões visível e ultravioleta. Alguns têm capacidade de medida do ultravioleta até o infravermelho próximo (185 a 3.000 nm).

Instrumentos para a Região Visível. Vários espectrofotômetros projetados para operar no intervalo de comprimentos de onda de 380 a 800 nm estão disponíveis no comércio. Esses aparelhos são instrumentos simples, com feixe único e rede de difração, que são relativamente baratos (menos de US$1.000 até talvez US$3.000), resistentes e portáteis. Pelo menos um é operado por bateria e pequeno o suficiente para ser seguro por uma mão. Sua aplicação mais comum é na análise quantitativa, embora vários deles também forneçam espectros de absorção surpreendentemente bons.

A Figura 13-17 mostra um espectrofotômetro simples e barato, o Spectronic 20. A versão original desse instrumento apareceu no mercado em meados dos anos 1950 e a versão modificada mostrada na figura ainda é produzida e muito vendida. Indubitavelmente, mais desses instrumentos estão em uso pelo mundo que qualquer outro modelo de espectrofotômetro simples. O instrumento deve a sua popularidade, particularmente como ferramenta de ensino, ao seu custo relativamente baixo, sua robustez e suas características de desempenho satisfatórias.

O Spectronic 20 usa uma fonte de luz de filamento de tungstênio alimentada por uma fonte estabilizada que fornece radiação de intensidade constante. Após difração por uma rede simples, a radiação passa pelas cubetas de amostra ou referência e dirige-se para uma célula fotoelétrica. O sinal elétrico amplificado do transdutor alimenta um medidor com escala de 5 1/2 polegadas calibrada em transmitância e absorbância.

O instrumento é equipado com um bloqueador, que é uma lâmina que cai automaticamente entre o feixe e o detector sempre que a cubeta é retirada do seu suporte; o ajuste de 0% T pode então ser feito. Conforme mostrado na Figura 13-18, o dispositivo de controle de luz no Spectronic 20 consiste em um corte em V que pode ser movido para dentro ou para fora do feixe para ajustar o medidor em 100% T.

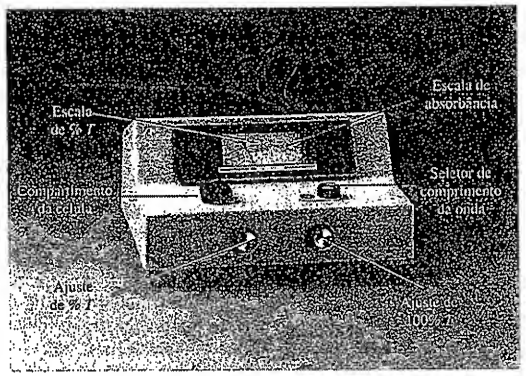
O intervalo de comprimento de onda é de 340 a 625 nm; uma célula fotoelétrica adicional pode estender esse intervalo até 950 nm. Outras especificações para o instrumento incluem largura de banda de 20 nm e exatidão de comprimento de onda de ± 2,5 nm. O Spectronic 20 foi aperfeiçoado recentemente para o Spectronic 20+; o novo instrumento utiliza um transdutor de estado sólido, bem com outras melhorias.

Instrumentos de Feixe Único Para a Região Ultravioleta/Visível. Vários fabricantes oferecem instrumentos de feixe único sem varredura que podem ser usados para medidas nas regiões ultravioleta e visível. O extremo inferior de comprimento de onda varia de 190 a 210 nm e o superior de 800 a 1.000 nm. Todos são equipados com lâmpadas intercambiáveis de tungstênio e hidrogênio ou deutério e a maioria emprega válvulas fotomultiplicadoras como transdutores e redes para dispersão. Alguns são equipados com dispositivos de leitura digitais; outros usam escalas amplas. Os preços desses instrumentos variam de US$2.000 a US$8.000.

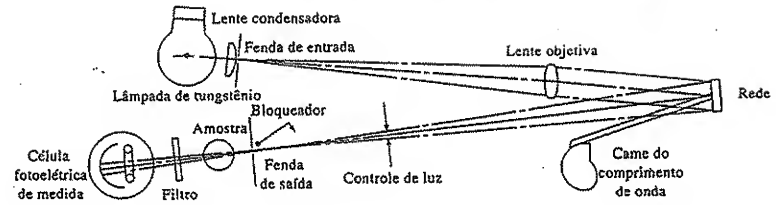
Como pode ser esperado, as especificações de desempenho variam consideravelmente entre os instrumentos e estão relacionadas, até certo ponto, ao preço do instrumento. Comumente são oferecidas larguras de banda que variam de 2 a 8 nm e exatidão de comprimento de onda de ± 0,5 a ± 2 nm.

Os projetos ópticos para os diferentes instrumento de rede não diferem grandemente daqueles mostrados nas Figuras 13-12a e 13-17. Um fabricante, no entanto, usa uma rede côncava em vez de uma plana; isto resulta em um projeto mais simples e mais compacto. Instrumentos equipados com redes holográficas (Seção 7C-2) estão começando a aparecer no mercado.

Espectrofotômetros de Feixe Único Computadorizados. Um fabricante oferece uma linha de espectrofotômetros de



(a)



(b)

Figura 13-17 (a) O espectrofotômetro Spectronic 20 e (b) seu diagrama óptico *(cortesia de Spectronic Instruments, Inc., Rochester, NY)*

feixe único de varredura e computadorizados, que operam na região de 190 a 800 nm (ou 900 nm, com acessório).[11] Com esses instrumentos, uma varredura de comprimento de onda é inicialmente feita com a solução-referência na trajetória do feixe. A saída resultante do transdutor é digitalizada em tempo real e armazenada na memória do computador. As amostras são então varridas e as absorbâncias calculadas com a ajuda dos dados acumulados da solução. O espectro completo é apresentado em um tubo de raios catódicos menos de 2 s após a aquisição dos dados. Velocidades de varredura tão altas como 1.200 nm/min são possíveis. O computador associado ao instrumento provê várias opções em relação a processamento dos dados e apresentação, como absorbância, transmitância, derivadas, espectros superpostos, varreduras repetitivas, cálculos de concentração, localização e altura de picos e medidas cinéticas.

Conforme mencionado anteriormente, instrumentos de feixe único têm as vantagens intrínsecas de maior emissão de energia, relação sinal-ruído melhor e compartimentos de amostra menos abarrotados. Por outro lado, o processo de

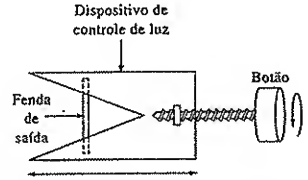


Figura 13-18 Vista da fenda de saída do espectrofotômetro Spectronic 20 que aparece na Figura 13-17b.

obtenção das leituras do transdutor para as soluções da amostra e referência seqüencialmente, para cálculo posterior da absorbância ou transmitância, não é satisfatório devido ao *drift* ou ruído *flicker* das fontes e transdutores. O fabricante argumenta ter eliminado essas instabilidades por meio de um projeto de fonte fundamentalmente novo e um novo projeto eletrônico que elimina a histerese ou os efeitos de memória no fototransdutor.

[11] W. Kaye, D. Barber, and R. Marasco, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 437A; V. A. Kobler and N. Brenner, *Amer. Lab.*, 1981, *13* (9), 109.

A exatidão fotométrica dos novos instrumentos é anunciada como sendo ± 0,005 *A* ou ± 0,3% *T* com desvio de menos de 0,002 *A*/h. Larguras de banda de 0,5, 1 e 2 nm estão disponíveis, através de manual de fendas fixas.

Instrumentos de Feixe Duplo. Numerosos espectrofotômetros de feixe duplo para a região do ultravioleta/visível estão disponíveis. Geralmente esses instrumentos são mais caros que os correspondentes de feixe único, com o custo da versão sem varredura variando entre US$4.000 e US$15.000 aproximadamente.

A Figura 13-19 mostra detalhes da construção de um espectrofotômetro de feixe duplo ultravioleta/visível típico, relativamente barato e manual. Nesse instrumento, a radiação é dispersa por uma rede côncava, que também focaliza o feixe em um espelho giratório de setores. O projeto é similar ao mostrado na Figura 13-12c.

O instrumento apresenta um intervalo de comprimento de onda de 195 a 850 nm, largura de banda de 4 nm, exatidão fotométrica de 0,5% *T* e reprodutibilidade de 0,2% *A*; a radiação espúria é menor que 0,1% de P_0 a 240 e 340 nm. Existem vários similares oferecidos por diferentes companhias. Tais instrumentos são apropriados para trabalhos quantitativos, nos quais a aquisição do espectro todo nem sempre é necessária.

A Figura 13-20 mostra a óptica de um espectrofotômetro de varredura de duplo canal (no tempo) mais sofisticado, que usa uma rede plana de 45 × 45 mm com 1.440 linhas/mm. Sua faixa vai de 190 a 750 nm, com a opção de extensão desse intervalo até 900 nm. Larguras de banda de 0,2, 0,5, 1,0 e 3,0 mm podem ser selecionadas por troca de fenda. O instrumento tem uma exatidão fotométrica de ± 0,003 *A*; sua radiação espúria é menor que 0,1% de P_0 a 220 e 340 mm. O seu desempenho é significativamente melhor que o instrumento de feixe duplo descrito previamente; seu preço é correspondentemente maior.

Instrumentos de Dispersão Dupla. Com a finalidade de melhorar a resolução espectral e de se obter uma redução significativa na radiação espalhada, alguns instrumentos foram projetados com duas redes ou prismas em série e com uma fenda intermediária; efetivamente, esses instrumentos constituem-se de dois monocromadores em uma configuração em série.

O instrumento mostrado na Figura 13-21 consegue a mesma característica de desempenho com uma única rede. Observe que a radiação que passa pela rede de entrada 1 é dispersa pela rede e atinge a fenda de saída 1 indo até a fenda de entrada 2. Após uma segunda dispersão pela rede, o feixe emerge pela fenda de saída 2, na qual é dividido nos feixes de amostra e referência. A resolução do instrumento é divulgada como sendo 0,07 nm e a radiação espúria 0,0008% entre 220 a 800 nm. O intervalo de comprimento de onda é de 185 a 3.125 nm. Para comprimentos de onda maiores que 800 nm, uma célula fotocondutora de sulfeto de chumbo é usada com a fonte de tungstênio.

Instrumentos com Arranjo de Diodos. Em meados dos anos 1970, alguns artigos científicos e artigos de revisão apareceram na literatura descrevendo aplicações de arranjos de diodos de silício (Seção 7E-3) como transdutores para medidas espectroquímicas.[12] Com esses dispositivos localizados no ponto focal de um monocromador, um espectro pode ser obtido por varredura eletrônica em vez de mecânica; todos os pontos experimentais que são necessários para definir um espectro podem ser assim coletados simultaneamente. O conceito de instrumentos multicanal é atraente por causa da velocidade potencial com que os espectros podem ser obtidos, bem como a sua aplicabilidade para determinação multicomponente. Em meados de 1980, o primeiro espectrômetro multicanal eletrônico projetado especificamente para medida de absorção molecular na região ultravioleta/visível tornou-se disponível de um fornecedor comercial.[13] Hoje, várias companhias oferecem esses instrumentos.

A Figura 13-22 mostra um diagrama óptico de um espectrofotômetro multicanal no ultravioleta/visível típico.

[12] Y. Talmi, *Appl. Spectrosc.*, 1982, *36*, 1; Y. Talmi, *Anal. Chem.*, 1975, *47*, 658A, 697A; Y. Talmi, *Multichannel Image Detectors*, Vol. 1. 1979: Vol. 2, 1983. Washington, DC: American Chemical Society; G. Horlick and E. G. Codding, *Contemp. Top. Anal. Clin. Chem.*, 1977. *1*, 195.

[13] J. C. Milter, S. A. George, and B. G. Willis, *Science*, 1982, *218*, 241.

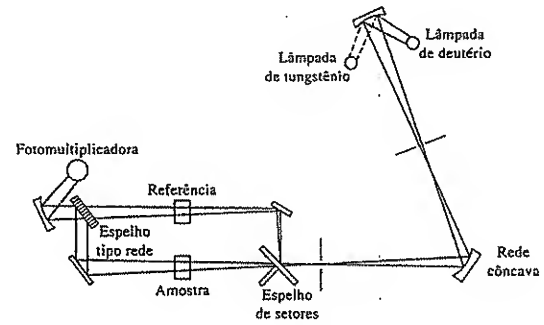


Figura 13-19 Esquema de um espectrofotômetro manual de feixe duplo típico para a região ultravioleta/visível.

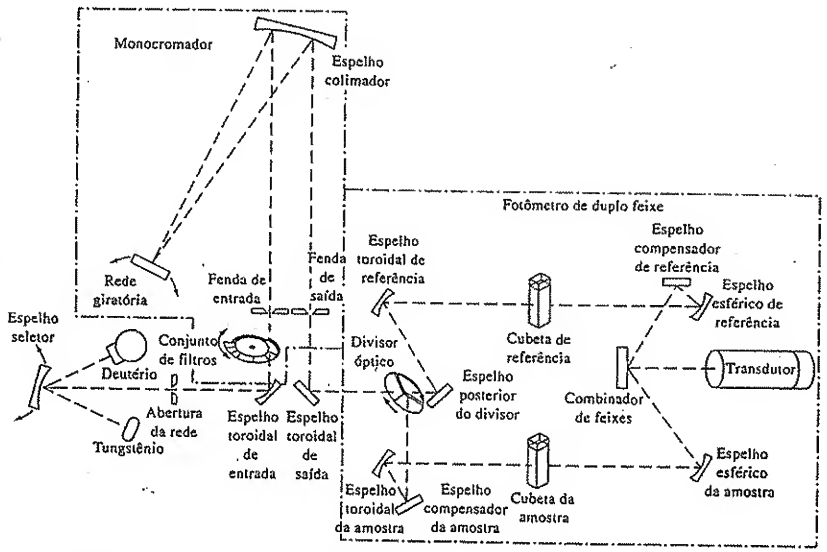


Figura 13-20 Espectrofotômetro de varredura de feixe duplo para as regiões ultravioleta e visível; a série 57 Perkin-Elmer *(cortesia de Coleman Instruments Division, Oak Brook, IL)*

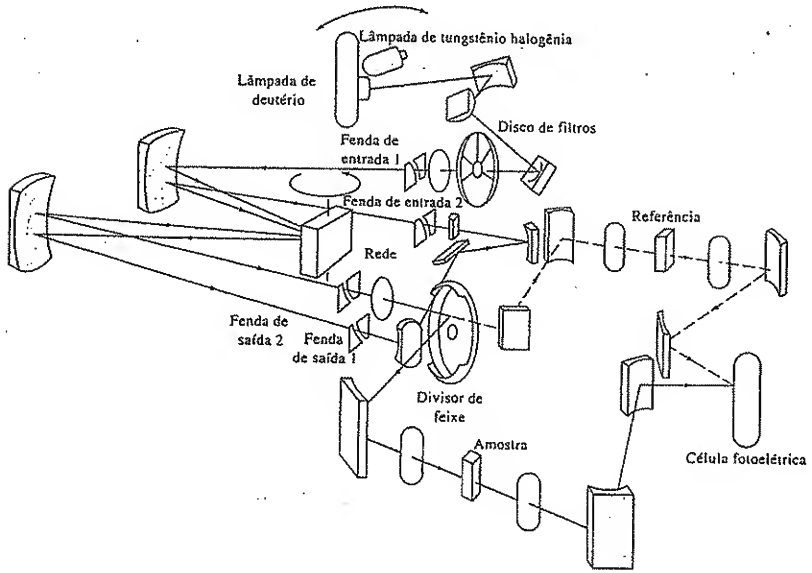


Figura 13-21 Um instrumento de dispersão dupla *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

Devido ao pequeno número de componentes ópticos, o transporte de radiação é muito maior que aquele dos espectrofotômetros tradicionais. Como conseqüência, uma única lâmpada de deutério pode servir como fonte, não apenas para a região ultravioleta, mas também para a visível (até 820 nm). Após passar pela solução de analito ou referência, a radiação é focalizada em uma fenda de entrada e, então, atinge a superfície de uma rede holográfica de reflexão. O transdutor é um arranjo de diodos constituído de 328 elementos, cada um tendo dimensões de 18 × 0,5 mm. A dispersão da rede e o tamanho dos elementos de diodo é tal que uma resolução de 2 nm é atingida em toda a região espectral. Como o sistema não tem peças móveis, a reprodutibilidade do comprimento de onda entre varreduras é excepcionalmente alta, e a média de sinais pode ser usada para se obter significativas melhorias na relação sinal-ruído.

Uma única varredura de 200 a 820 nm com este instrumento requer somente 0,1 s. Para a melhora da relação sinal-ruído, no entanto, os espectros são geralmente varridos por um segundo ou mais, com os dados sendo acumulados na memória de computador. Com esses tempos de exposição curtos, a fotodecomposição de amostras é minimizada, apesar da posição da amostra entre a fonte e o monocromador. A estabilidade da fonte e o sistema eletrônico são tais que o sinal do solvente necessita ser obtido e armazenado apenas a cada cinco ou dez minutos.

O espectrofotômetro mostrado na Figura 13-22 foi projetado para ser interfaceado com a maioria dos computadores de uso pessoal existentes. O instrumento (sem o computador) é vendido por um preço entre US$7.000 e US$9.000.

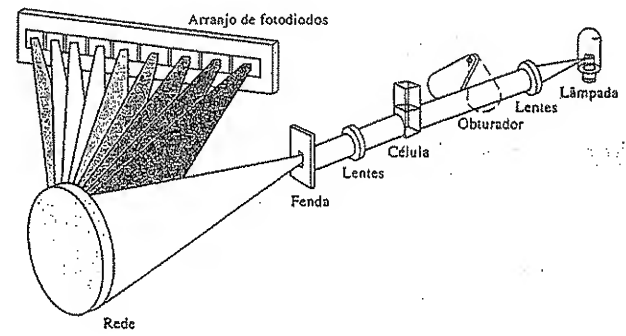


Figura 13-22 Um espectrofotômetro multicanal com arranjo de diodos; HP 8452A *(cortesia de Hewlett-Packard Company, Palo Alto, CA)*

13E QUESTÕES E PROBLEMAS

13-1 Expresse as seguintes absorbâncias em termos de porcentagens de transmitância:

(a) 0,0510 (d) 0,261
(b) 0,918 (e) 0,485
(c) 0,379 (f) 0,072

13-2 Converta os seguintes dados de transmitância em absorbâncias:

(a) 25,5% (d) 3,58%
(b) 0,567 (e) 0,085
(c) 32,8% (f) 53,8%

13-3 Calcule as porcentagens de transmitância de soluções tendo duas vezes a absorbância das soluções no Problema 13-1.

13-4 Calcule a absorbância de soluções tendo metade da porcentagem de transmitância daquelas do Problema 13-2.

13-5 Uma solução contendo 4,48 ppm de $KMnO_4$ tem uma transmitância de 0,309 em uma célula de 1,00 cm a 520 nm. Calcule a absortividade molar do $KMnO_4$.

13-6 Uma solução contendo 3,75 mg/100 mL de A (220 g/mol) tem uma transmitância de 39,6% em uma célula de 1,50 cm a 480 nm. Calcule a absortividade molar de A.

13-7 Uma solução contendo o complexo formado entre Bi(III) e tiouréia tem absortividade molar de $9{,}32 \times 10^3$ L cm^{-1} a 470 nm.

(a) Qual é a absorbância de uma solução $6{,}24 \times 10^{-5}$ M do complexo em 470 nm em uma célula de 1,00 cm?

(b) Qual é a porcentagem de transmitância da solução descrita em (a)?

(c) Qual é a concentração molar do complexo em uma solução que tem absorbância descrita em (a) medida em 470 nm em uma célula de 5,00 cm?

13-8 Em 580 nm, que é o comprimento de onda de sua absorção máxima, o complexo $FeSCN^{2+}$ tem absortividade molar de $7{,}00 \times 10^3$ L cm^{-1} mol^{-1}. Calcule:

(a) a absorbância de uma solução $2{,}50 \times 10^{-5}$ M do complexo em 580 nm em uma célula de 1,00 cm.

(b) a absorbância de uma solução na qual a concentração do complexo é o dobro da de (a).

(c) a transmitância das soluções descritas em (a) e (b).

(d) a absorbância de uma solução que tem metade da transmitância daquela descrita em (a).

13-9 Uma alíquota de 2,50 mL de uma solução que contém 3,8 ppm de ferro(III) é tratada com excesso apropriado de KSCN e diluída a 50,0 mL. Qual é a absorbância da solução resultante em 580 nm em uma célula de 2,50 cm? Veja o Problema 13-8 para dados de absortividade.

13-10 O zinco(II) e o ligante L formam um produto que absorve fortemente em 600 nm. Desde que a concentração molar de L exceda a de zinco(II) por um fator de 5, a absorbância depende apenas da concentração do cátion. Nem o zinco(II) nem L absorvem em 600 nm. Uma solução $1{,}60 \times 10^{-4}$ M em zinco(II) e $1{,}00 \times 10^{-3}$ M em L tem absorbância de 0,464 em célula de 1,00 cm a 600 nm. Calcule:

(a) a porcentagem de transmitância desta solução.

(b) a porcentagem de transmitância desta solução em uma célula de 2,50 cm.

(c) a absortividade molar do complexo.

13-11 A constante de equilíbrio para o par ácido/base conjugado

$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^-$$

é $8{,}00 \times 10^{-5}$. A partir da informação adicional

Espécie	Máximo de Absorção, nm	Absortividade Molar 430 nm	Absortividade Molar 660 nm
HIn	430	$8{,}04 \times 10^3$	$1{,}23 \times 10^3$
In^-	600	$0{,}775 \times 10^3$	$6{,}96 \times 10^3$

(a) calcule a absorbância em 430 nm e 600 nm para as concentrações seguintes de indicador: $3{,}00 \times 10^{-4}$ M, $2{,}00 \times 10^{-4}$ M, $1{,}00 \times 10^{-4}$ M, $0{,}500 \times 10^{-4}$ M e $0{,}250 \times 10^{-4}$ M.

(b) coloque em gráfico a absorbância em função da concentração do indicador.

13-12 A constante de equilíbrio para a reação

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

é $4{,}1 \times 10^{14}$. As absortividades molares para as duas principais espécies em uma solução de $K_2Cr_2O_7$ são

λ	$\epsilon_1(CrO_4^{2-})$	$\epsilon_2(Cr_2O_7^{2-})$
345	$1{,}84 \times 10^3$	$10{,}7 \times 10^2$
370	$4{,}81 \times 10^3$	$7{,}28 \times 10^2$
400	$1{,}88 \times 10^3$	$1{,}89 \times 10^2$

Quatro soluções foram preparadas dissolvendo-se $4{,}00 \times 10^{-4}$; $3{,}00 \times 10^{-4}$; $2{,}00 \times 10^{-4}$ e $1{,}00 \times 10^{-4}$ mols de $K_2Cr_2O_7$ em água e diluindo-se a 1,00 L com um tampão de pH 5,60. Deduza valores teóricos de absorbância (células de 1,00 cm) para cada solução e coloque em gráfico os dados para (a) 345 nm; (b) 370 nm; (c) 400 nm.

13-13 Descreva as diferenças entre os seguintes itens e liste as vantagens particulares de um sobre o outro:

(a) lâmpadas de descarga de hidrogênio e deutério como fontes de radiação ultravioleta

(b) filtros e monocromadores como seletores de comprimento de onda

(c) células fotovoltaicas e células fotoelétricas como detectores de radiação eletromagnética

(d) células fotoelétricas e células fotomultiplicadoras

(e) fotômetros e colorímetros

(f) espectrofotômetros e fotômetros

(g) instrumentos de feixe único e de feixe duplo para medidas de absorbância

(h) espectrofotômetros convencionais e com arranjo de diodos

13-14 Um fotômetro portátil com resposta linear à radiação registrou 73,6 μA com uma solução do branco no caminho óptico. A substituição do branco por uma solução absorvente forneceu uma resposta de 24,9 μA. Calcule:

(a) a porcentagem de transmitância da solução da amostra.

(b) a absorbância da solução da amostra.

(c) a transmitância esperada para uma solução na qual a concentração do absorvente seja um terço da solução da amostra original.

(d) a transmitância esperada para uma solução que apresenta duas vezes a concentração da solução da amostra.

13-15 Um fotômetro com resposta linear à radiação registrou uma leitura de 685 mV com uma solução do branco no feixe de luz e 179 mV quando o branco foi substituído por uma solução absorvente. Calcule:

(a) a porcentagem de transmitância e absorbância da solução absorvente.

(b) a transmitância esperada se a concentração do absorvente for metade daquela da solução original.

(c) a transmitância esperada se o caminho óptico na solução original for o dobro.

13-16 Por que uma lâmpada de deutério produz um contínuo em vez de um espectro de linhas no ultravioleta?

13-17 Quais são as diferenças entre um detector de fótons e um detector de calor?

13-18 Como é medida a potência de radiação infravermelha?

13-19 Por que as células fotomultiplicadoras não podem ser usadas com radiação infravermelha?

13-20 Por que o iodo é, às vezes, introduzido em lâmpadas de tungstênio?

13-21 Descreva a diferença entre um fotômetro de absorção e um fotômetro de fluorescência.

13-22 Descreva a diferença básica de projeto entre espectrômetros para estudos de absorção e de emissão.

13-23 Que dados são necessários para descrever as características de desempenho de um filtro de interferência?

13-24 Defina:

(a) corrente residual (*dark current*)

(b) transdutor

(c) radiação espalhada (em um monocromador)

(d) semicondutor tipo *n*

(e) transportador majoritário

(f) camada de depleção

13-25 Um filtro de interferência deve ser construído para isolar a banda de absorção de CS_2 em 4,54 μm.

(a) Se a determinação for efetuada por interferência em primeira ordem, qual deverá ser a espessura do dielétrico (índice de refração 1,34)?

(b) Quais outros comprimentos de onda seriam transmitidos?

13-26 Defina o termo *largura de banda efetiva de um filtro.*

13-27 Quantas linhas por milímetro são necessárias em uma rede se a difração de primeira ordem em 500 nm deve ser observada em um ângulo de 10 graus quando o ângulo de incidência for de 60 graus?

13-28 Uma rede para infravermelho tem 72,0 linhas/mm. Calcule os comprimentos de onda dos espectros de difração em primeira e segunda ordem em ângulos de reflexão de (a) 0 grau e (b) + 15 graus. Supor que o ângulo de incidência seja 50 graus.

13-29 Descreva a diferença entre um espectroscópio, um espectrógrafo e um espectrofotômetro.

13-30 Por que análises quantitativas e qualitativas freqüentemente requerem diferentes aberturas de fenda com monocromador?

Capítulo

14

Aplicações da Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível

Medidas de absorção baseadas em radiação ultravioleta e visível encontram vasta aplicação para identificação e determinação de uma miríade de espécies inorgânicas e orgânicas.[1] Os métodos de absorção molecular talvez sejam os mais amplamente usados dentre todas as técnicas de análise quantitativa em laboratórios químicos e clínicos em todo o mundo.

14A MAGNITUDE DAS ABSORTIVIDADES MOLARES

Empiricamente, as absortividades molares que variam de zero até um máximo da ordem de 10^5 são observadas em espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta e visível. Para cada pico em particular, a magnitude de ϵ depende da seção de transversal de captura da espécie e da probabilidade de ocorrência de uma transição de absorção de energia. A relação entre ϵ e estas variáveis foi demonstrada ser

$$\epsilon = 8{,}7 \times 10^{19}\, PA$$

onde P é a probabilidade de transição e A é a área da seção transversal do alvo em centímetros quadrados.[2] A área para moléculas orgânicas típicas tem sido estimada a partir de estudos de difração de elétrons e de raios X como sendo cerca de 10^{-15} cm^2, enquanto os valores de P variam de 0,1 a 1, o que leva a bandas de absorção intensas ($\epsilon_{máx} = 10^4$ a 10^5). Picos que têm absortividades molares menores do que 10^3 são classificados como sendo de baixa intensidade. Eles resultam das chamadas transições proibidas, que têm probabilidades de ocorrência menores do que 0,01.

14B ESPÉCIES ABSORVENTES

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma espécie atômica ou molecular M pode ser considerada um processo de duas etapas, a primeira das quais envolve excitação eletrônica, como mostrado pela equação

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

O produto da reação entre M e o fóton $h\nu$ é uma espécie excitada eletronicamente, simbolizada por M*. O tempo de vida da espécie excitada é breve (10^{-8} a 10^{-9} s), sendo sua existência terminada por um dos vários processos de *relaxação*. O tipo mais comum de relaxação envolve conversão da energia de excitação em calor, isto é,

$$M^* \rightarrow M + \text{calor}$$

A relaxação pode também ocorrer por decomposição de M* para formar novas espécies; esse processo é chamado *reação fotoquímica*. Alternativamente, a relaxação pode envolver reemissão de fluorescência ou fosforescência. É importante observar que o tempo de vida de M* normalmente é pequeno, a ponto de sua concentração em qualquer instante ser geralmente desprezível. Mais ainda, a quantidade de energia térmica desprendida pela relaxação é usualmente não-detectável. Assim, medidas de absorção criam uma perturbação mínima no sistema em estudo, exceto quando ocorrem decomposições fotoquímicas.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação; como conseqüência, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligações nas espécies em estudo. A espectroscopia de absorção molecular é, portanto, valiosa para identificar grupos funcionais em uma molécula. Mais importantes, no entanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção ultravioleta e visível na determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.

Para está discussão, é útil reconhecer três tipos de transições eletrônicas e categorizar as espécies nessa base. Essas três transições envolvem: (1) elétrons π, σ e n, (2) elétrons d e f, e (3) transferência de carga.

14B-1 Espécies Absorvedoras Contendo Elétrons π, σ e n

Espécies absorvedoras contendo elétrons π, σ e n incluem moléculas e íons orgânicos, bem como alguns ânions inorgânicos. Nossa discussão tratará principalmente dos primeiros, embora também seja feita uma breve menção sobre a absorção de alguns sistemas inorgânicos.

Todos os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação eletromagnética porque todos contêm elétrons de valência que podem ser excitados a níveis de energia mais altos. As energias de excitação associadas a elétrons formando a maior parte das ligações simples são altas, de modo que a absorção por elas está restrita à chamada região ultravioleta de vácuo ($\lambda < 185$ nm), onde componentes da atmosfera também absorvem energia. As dificuldades experimentais associadas com o ultravioleta de vácuo são significativas; como conseqüência, a maioria das investigações espectrofotométricas de compostos orgânicos envolve a região de comprimento de onda maior que 185 nm. A absorção de radiação visível e de ultravioleta de maior comprimento de onda está restrita a um número limitado de grupos funcionais (chamados *cromóforos*) que contêm elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas.

Os espectros eletrônicos de moléculas orgânicas contendo cromóforos são normalmente complexos, porque a superposição de transições vibracionais com transições eletrônicas leva a uma combinação intrincada de linhas superpostas; o resultado é uma banda larga que freqüentemente parece ser contínua. A natureza complexa dos espectros torna uma análise teórica detalhada difícil ou impossível. Mesmo assim, afirmações qualitativas ou semiquantitativas com relação aos tipos de transições eletrônicas responsáveis por um dado espectro de absorção podem ser obtidas a partir de considerações dos orbitais moleculares.

Tipos de Elétrons Absorventes[3]

Os elétrons que contribuem para a absorção por uma molécula orgânica são (1) aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos e, portanto, estão associados a mais de um átomo; (2) elétrons não-ligantes ou isolados externos que estão comumente localizados em átomos, como oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio.

A ligação covalente ocorre porque os elétrons que formam a ligação movem-se no campo entre dois centros atômicos de modo a minimizar as forças coulombianas repulsivas entre estes centros. Os campos não-localizados entre átomos que são ocupados por elétrons ligantes são chamados *orbitais moleculares* e podem ser considerados o resultado da superposição de orbitais atômicos. Quando dois orbitais atômicos se combinam, resultam em um *orbital molecular ligante*, de energia mais baixa, e um *orbital molecular antiligante*, de energia mais alta. No estado fundamental, os elétrons de uma molécula ocupam o primeiro deles.

Os orbitais moleculares associados com ligações simples são designados por *orbitais sigma* (σ) e os elétrons correspondentes são elétrons σ. Como está mostrado na Figura 14-1a, a distribuição de densidade de carga de um orbital sigma é rotacionalmente simétrica em relação ao eixo da ligação. Aqui, a densidade média de carga negativa que surge do movimento dos dois elétrons ao redor dos dois núcleos positivos é indicada pelo grau de sombreamento.

A ligação dupla em uma molécula orgânica contém dois tipos de orbitais moleculares: um orbital *sigma* (σ) correspondente a um par dos elétrons ligantes e um *orbital molecular pi* (π) associado a outro par. Os *orbitais pi* são formados pela superposição paralela de orbitais p atômicos. Sua distribuição de carga é caracterizada por um *plano nodal*

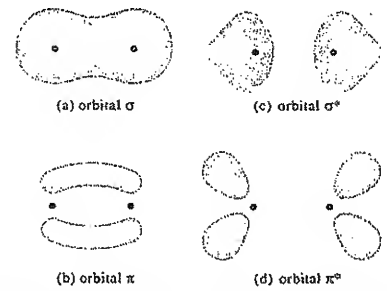


Figura 14-1 Distribuição eletrônica em orbitais moleculares sigma e pi.

[1] Algumas referências úteis sobre métodos de absorção incluem: E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, Chapters 1-3. New York: Wiley, 1981; R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; F. Grum, in *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. W. Rossiter, Eds., Vol. I, Part III B, Chapter 3. New York: Wiley-Interscience, 1972; H. H. Jaffé and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; G. F. Lothian, *Absorption Spectrophotometry*, 3rd ed. London: Adam Hilger Ltd., 1969; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 13. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

[2] E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, 1950, 379.

[3] Para mais detalhes, veja H. H. Jaffé and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962; C. N. R. Rao, *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications*, 3rd ed. London: Butterworths, 1975; R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*, Chapters 6 e 8. New York: Wiley, 1962; R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Merrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., Chapter 7. New York: Wiley, 1991.

(uma região de densidade de carga baixa) ao longo do eixo da ligação e densidade máxima em regiões acima e abaixo do plano (ver Figura 14-1b).

Também são mostradas, nas Figuras 14-1c e 14-1d, as distribuições de densidade de carga para orbitais antiligantes sigma e pi; esses orbitais são designados por σ^* e π^*.

Além dos elétrons σ e π, muitos compostos orgânicos contêm elétrons não-ligantes. Esses elétrons não-compartilhados são designados pelo símbolo *n*. Um exemplo mostrando os três tipos de elétrons no formaldeído pode ser observado na Figura 14-2.

Conforme mostrado na Figura 14-3, as energias dos vários tipos de orbitais moleculares diferem significativamente. Quase sempre o nível de energia de um elétron não-ligante situa-se entre os níveis de energia dos orbitais σ e π ligantes e antiligantes. As transições eletrônicas entre certos níveis de energia podem ocorrer por absorção de radiação. Conforme mostrado na Figura 14-3, quatro tipos de transições são possíveis: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Neste caso, um elétron em um orbital σ ligante de uma molécula é excitado ao orbital antiligante correspondente pela absorção de radiação. A molécula é então descrita como estando no estado excitado σ, σ^*. Em relação a outras transições possíveis, a energia necessária para induzir uma transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é alta (ver a primeira seta na Figura 14-3), correspondendo a freqüências na região ultravioleta de vácuo. O metano, por exemplo, que contém apenas ligações simples C—H e pode portanto sofrer apenas transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$, apresenta um máximo de absorção em 125 nm. O etano tem um pico em 135 nm, que também surge do mesmo tipo de transição, mas aqui elétrons da ligação C—C parecem estar envolvidos. Como a força da ligação C—C é menor que a da ligação C—H, uma energia menor é necessária para a excitação; assim, o pico aparece em comprimento de onda maior.

Máximos de absorção devido a transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ nunca são observados na região ultravioleta acessível normalmente; por esta razão, não faremos mais nenhuma discussão relacionada a este tipo de transição.

Transições $n \rightarrow \sigma^*$. Compostos saturados contendo átomos com pares de elétrons não-compartilhados (elétrons não-ligantes) são capazes de transições $n \rightarrow \sigma^*$. Em geral, essas transições requerem menos energia que o tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e podem ser produzidas por radiação na região entre 150 e 250 nm, com a maior parte dos picos aparecendo abaixo de 200 nm. A Tabela 14-1 mostra dados de absorção para algumas transições $n \rightarrow \sigma^*$ típicas. Veremos que a necessidade de energia para essas transições depende primariamente do tipo de ligação e, em escala menor, da estrutura da molécula.

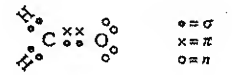


Figura 14-2 Tipos de orbitais moleculares no formaldeído.

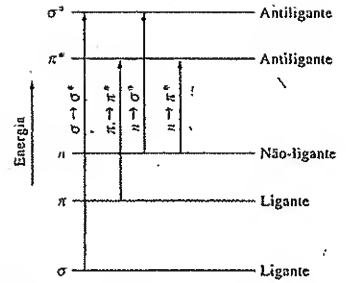


Figura 14-3 Níveis de energia eletrônica molecular.

As absortividades molares associadas a esse tipo de absorção são pequenas e intermediárias em magnitude e normalmente estão situadas entre 100 e 3.000 L cm^{-1} mol^{-1}.

Os máximos de absorção para transições $n \rightarrow \sigma^*$ tendem a se deslocar para comprimentos de onda menores na presença de solventes polares, como água ou etanol. O número de grupos funcionais orgânicos com picos $n \rightarrow \sigma^*$ na região ultravioleta facilmente acessível é relativamente pequeno.

Transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção a compostos orgânicos está baseada em transições de elétrons *n* ou π para o estado excitado π^*, porque as energias necessárias para esses processos situam-se em uma região espectral experimentalmente conveniente (200 a 700 nm). Ambas as transições requerem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π. Precisamente, é a estes centros de absorção insaturados que o termo cromóforo se aplica.

As absortividades molares para picos associados a excitação ao estado n, π^* são geralmente pequenas e comumente variam de 10 a 100 L cm^{-1} mol^{-1}; os valores para transições $\pi \rightarrow \pi^*$, por outro lado, normalmente caem na região entre 1.000 e 10.000. Outra diferença característica entre os dois tipos de absorção é o efeito exercido pelo solvente sobre o comprimento de onda dos picos. Picos associados a transições $n \rightarrow \pi^*$ geralmente são deslocados para comprimentos de onda menores (*deslocamento hipsocrômico* ou *deslocamento para o azul*) ao se aumentar a polaridade do solvente. Normalmente, mas nem sempre, uma tendência oposta (*deslocamento batocrômico* ou *deslocamento para o vermelho*) é observada para transições $\pi \rightarrow \pi^*$. O efeito hipsocrômico aparentemente surge devido à maior solvatação do par de elétrons *n* não-ligado, o que abaixa a energia do orbital *n*. Os efeitos mais drásticos dessa espécie (deslocamentos para o azul de 30 nm ou mais) são observados com solventes polares hidroxilados, como água ou alcoóis, nos quais a formação de ligações de hidrogênio entre prótons do solvente e o par de elétrons *n* não-ligado é extensiva. Aqui, a energia dos orbitais *n* é reduzida por uma grandeza aproximadamente igual à energia da ligação de hidrogênio. Quando uma transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorre, no entanto, o elétron *n* remanescente não consegue manter a ligação de hidrogênio; assim, a energia do estado excitado n, π^* não é afetada por esse tipo de interação com o solvente. Um deslocamento para o azul é, portanto, observado, também correspondendo grosseiramente à energia da ligação de hidrogênio.

Um segundo efeito de solvente que indubitavelmente influencia as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ produz um deslocamento batocrômico que aumenta com a polaridade do solvente. Esse efeito é pequeno (normalmente menor que 5 nm) e, como conseqüência, é mascarado em transições $n \rightarrow \pi^*$ pelo efeito hipsocrômico referido. No deslocamento batocrômico, forças de atração de polarização entre o solvente e o absorvente tendem a abaixar os níveis de energia, tanto dos estados não-excitados como dos excitados. O efeito no estado excitado, no entanto, é maior e as diferenças de energia tornam-se menores ao se aumentar a polaridade do solvente; são produzidos deslocamentos batocrômicos pequenos.

TABELA 14-1 Alguns Exemplos de Absorções[a] Devido a Transições $n \rightarrow \sigma^*$

Composto	$\lambda_{máx}$(nm)	$\epsilon_{máx}$
H_2O	167	1.480
CH_3OH	184	150
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(CH_3)_2S$[b]	229	140
$(CH_3)_2O$	184	2.520
CH_3NH_2	215	600
$(CH_3)_3N$	227	900

[a]Amostras no estado de vapor.
[b]Solvente: etanol.

Cromóforos Orgânicos

A Tabela 14-2 lista cromóforos orgânicos comuns e a localização aproximada dos seus máximos de absorção. Esses dados podem servir apenas como guias gerais para a identificação de grupos funcionais, uma vez que as posições dos máximos também são afetadas pelo solvente e por detalhes estruturais da molécula contendo os cromóforos. Mais ainda, os picos normalmente são largos devido a efeitos vibracionais; a determinação precisa de um máximo é, portanto, difícil. Os espectros mostrados na Figura 14-4 são típicos de muitos compostos orgânicos.

Efeito da Conjugação de Cromóforos

No tratamento de orbitais moleculares, elétrons π tornam-se ainda mais deslocalizados por conjugação; os orbitais, assim, envolvem quatro (ou mais) centros atômicos. Os efeitos dessa deslocalização são um abaixamento do nível de energia do orbital π^* e a promoção de um caráter menos antiligante para este orbital. Como conseqüência, os máximos de absorção são deslocados para comprimentos de onda maiores.

TABELA 14-2 Características de Absorção de Alguns Cromóforos Comuns

Cromóforo	Exemplo	Solvente	$\lambda_{máx}$(nm)	$\epsilon_{máx}$	Tipo de Transição
Alceno	$C_6H_{13}CH=CH_2$	*n*-Heptano	177	13.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alcino	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	*n*-Heptano	178	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2.000	–
			225	160	–
Carbonila	CH_3CCH_3 (O)	*n*-Hexano	186	1.000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	CH_3CH (O)	*n*-Hexano	180	grande	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxila	CH_3COH (O)	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	CH_3CNH_2 (O)	Água	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctano	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	C_4H_9NO	Éter etílico	300	100	–
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	$C_2H_5ONO_2$	Dioxano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

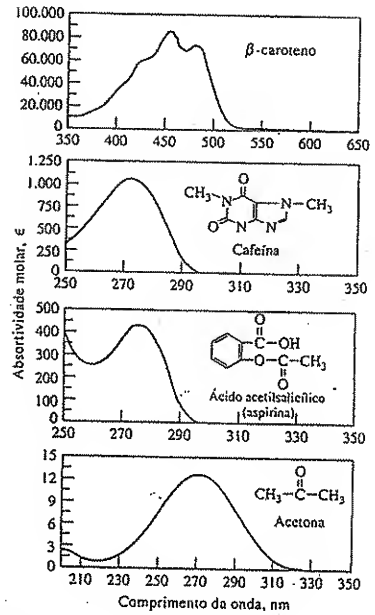


Figura 14-4 Espectros ultravioleta de compostos orgânicos típicos.

Como pode ser observado na Tabela 14-3, as absorções de multicromóforos em uma única molécula orgânica são aproximadamente aditivas, uma vez que os cromóforos estejam separados uns dos outros por mais de uma ligação simples. A conjugação de cromóforos, no entanto, tem um profundo efeito nas propriedades espectrais. Por exemplo, podemos ver na Tabela 14-3 que o 1,3-butadieno, $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$, tem uma banda de absorção intensa que está deslocada para um comprimento de onda maior em 20 nm, comparada ao pico correspondente de um dieno não-conjugado. Quando três duplas ligações estão conjugadas, o efeito batocrômico é ainda maior.

A conjugação entre o oxigênio duplamente ligado de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos e uma ligação dupla olefínica origina o mesmo tipo de comportamento (ver Tabela 14-3). Efeitos análogos também são observados quando dois grupos carbonila ou carboxilato estão conjugados entre si. Para aldeídos e cetonas α, β insaturados, o pico de absorção fraco devido a transições $n \rightarrow \pi^*$ é deslocado para comprimentos de onda maiores, em 40 nm ou mais. Adicionalmente, um pico de absorção intenso correspondente a uma transição $\pi{\rightarrow}\pi^*$ aparece. Este último pico aparece na região ultravioleta de vácuo apenas se o grupo carbonila não for conjugado.

Os comprimentos de onda de picos de absorção em sistemas conjugados são sensíveis aos tipos de grupos ligados ao átomos que apresentam ligação dupla. Várias regras empíricas foram desenvolvidas para prever o efeito dessas substituições sobre os máximos de absorção e estas têm se mostrado úteis para determinações estruturais.[4]

Absorção por Sistemas Aromáticos

Os espectros ultravioleta de hidrocarbonetos aromáticos são caracterizados por três conjuntos de bandas que se originam de transições $\pi{\rightarrow}\pi^*$. Por exemplo, o benzeno tem um pico de absorção intenso em 184 nm ($\epsilon_{máx} \sim 60.000$); uma banda mais fraca, chamado banda E_2, em 204 nm ($\epsilon_{máx} = 7.900$) e um pico ainda mais fraco, chamado banda B, em 256 nm ($\epsilon_{máx} = 200$). As bandas em comprimentos de onda maiores do vapor de benzeno, 1,2,4,5-tetrazina (ver Figura 14-5a) e muitos outros aromáticos contêm uma série de picos agudos devido à superposição de transições vibracionais com as transições eletrônicas básicas. Conforme mostrado na Figura 14-5, os solventes tendem a reduzir (ou às vezes

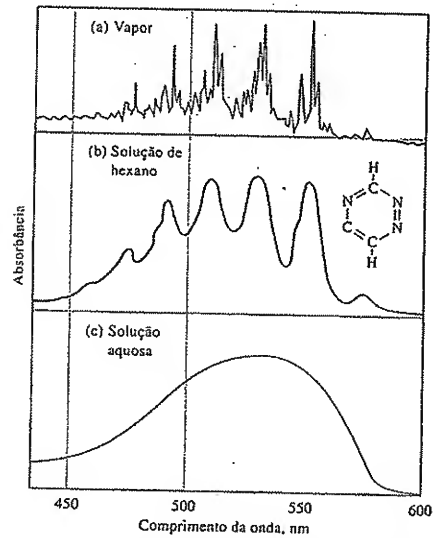


Figura 14-5 Espectros de absorção ultravioleta para 1,2,4,5-tetrazina (a) em fase de vapor, (b) em solução de hexano e (c) solução aquosa *(obtido de S. F. Mason, J. Chem. Soc. 1959, 1265; com permissão)*

[4] Para um resumo dessas regras, veja R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., pp. 295-315. New York: Wiley, 1991.

TABELA 14-3 Efeito de Multicromóforos na Absorção

Composto	Tipo	$\lambda_{máx}$(nm)	$\epsilon_{máx}$
$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$	Olefina	184	~10.000
$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$	Diolefina (não-conjugada)	185	~20.000
$H_2C{=}CHCH{=}CH_2$	Diolefina (conjugada)	217	21.000
$H_2C{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$	Triolefina (conjugada)	250	–
$CH_3CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_3$	Cetona	282	27
$CH_2{=}CHCH_2CH_2C(=O)CH_3$	Cetona insaturada (não-conjugada)	278	30
$CH_2{=}CHC(=O)CH_3$	Cetona α, β-insaturada (conjugada)	324	24
		219	3.600

eliminar) essa estrutura fina, como o fazem certos tipos de substituições.

Todas as três bandas características do benzeno são fortemente afetadas por substituição no anel; os efeitos sobre as duas bandas em comprimento de onda maior têm interesse particular porque elas podem ser estudadas com equipamento espectrofotométrico comum. A Tabela 14-4 ilustra os efeitos de alguns substituintes comuns do anel.

Por definição, um *auxocromo* é um grupo funcional que por si só não absorve na região ultravioleta, mas tem o efeito de deslocar picos do cromóforo para comprimentos de onda maiores, bem como aumentar suas intensidades. Pode-se ver na Tabela 14-4 que —OH e $—NH_2$ têm efeito auxocrômico no cromóforo benzeno, particularmente com respeito à banda B. Substituintes auxocrômicos têm pelo menos um par de elétrons *n* capazes de interagir com elétrons π do anel. Essa interação aparentemente tem o efeito de estabilizar o estado π*, conseqüentemente abaixando a sua energia, resultando um deslocamento batocrômico. Observe que o efeito auxocrômico é mais pronunciado para o ânion fenolato que para o próprio fenol, provavelmente porque o ânion tem um par extra de elétrons não-compartilhados para contribuir para a interação. Com anilina, por outro lado, os elétrons não-ligantes são perdidos na formação do cátion anilônio e, como conseqüência, o efeito auxocrômico desaparece.

Absorção por Ânions Inorgânicos

Uma série de ânions inorgânicos exibem picos de absorção ultravioleta que são conseqüência de transições $n{\rightarrow}\pi^*$. Exemplos incluem os íons nitrato (313 nm), carbonato (217 nm), nitrito (360 e 280 nm), azoteto (230 nm) e tritiocarbonato (500 nm).

14B-2 Absorções Envolvendo Elétrons *d* e *f*

Muitos íons de metais de transição absorvem na região ultravioleta ou visível do espectro. Para as séries dos lantanídeos e actinídeos, o processo de absorção resulta de transi-

TABELA 14-4 Características de Absorção de Compostos Aromáticos

Composto		Banda E_2		Banda B	
		$\lambda_{máx}$(nm)	$\epsilon_{máx}$	$\lambda_{máx}$(nm)	$\epsilon_{máx}$
Benzeno	C_6H_6	204	7.900	256	200
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	207	7.000	261	300
m-Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	–	–	263	300
Clorobenzeno	C_6H_5Cl	210	7.600	265	240
Fenol	C_6H_5OH	211	6.200	270	1.450
Íon fenolato	$C_6H_5O^-$	235	9.400	287	2.600
Anilina	$C_6H_5NH_2$	230	8.600	280	1.430
Íon anilínio	$C_6H_5NH_3^+$	203	7.500	254	160
Tiofenol	C_6H_5SH	236	10.000	269	700
Naftaleno	$C_{10}H_8$	286	9.300	312	289
Estireno	$C_6H_5CH{=}CH_2$	244	12.000	282	450

ções eletrônicas de elétrons 4*f* e 5*f*; para elementos da primeira e segunda série de metais de transição, os elétrons 3*d* e 4*d* são os responsáveis.

Absorção por Íons Lantanídeos e Actinídeos

Os íons da maioria dos elementos lantanídeos e actinídeos absorvem nas regiões ultravioleta e visível. Em distinto contraste com o comportamento da maioria dos absorvedores orgânicos e inorgânicos, seus espectros consistem de picos de absorção característicos, estreitos e bem-definidos, que são pouco afetados pelo tipo de ligante associado ao íon metálico. Espectros típicos para quatro íons lantanídeos estão na Figura 14-6.

As transições responsáveis pela absorção nos elementos da série dos lantanídeos parecem envolver os vários níveis de energia dos elétrons 4*f*, enquanto que os elétrons 5*f* nos actinídeos são os que interagem com a radiação. Esses orbitais internos são fortemente blindados de influências externas por elétrons que ocupam orbitais com números quânticos principais maiores. Como conseqüência, as bandas são estreitas e relativamente não-afetadas pela natureza do solvente ou espécies ligadas pelos elétrons externos.

Absorção por Elementos da Primeira e Segunda Série de Metais de Transição

Os íons e complexos dos 18 elementos das duas primeiras séries de transição tendem a absorver radiação visível em

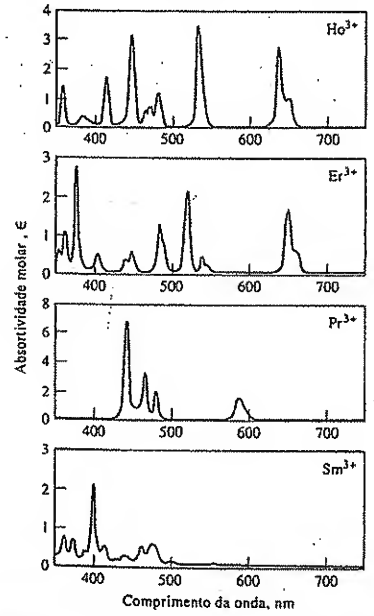


Figura 14-6 Espectros de absorção típicos de íons lantanídeos.

um (se não em todos) de seus estados de oxidação. Em contraste com os elementos lantanídeos e actinídeos, no entanto, as bandas de absorção são freqüentemente largas (Figura 14-7) e são fortemente influenciadas por fatores ambientais químicos. Um exemplo de efeito ambiental é encontrado na cor azul pálida do íon cobre(II) aquoso e o azul muito mais escuro do complexo de cobre com amônia.

Os metais das séries de transição são caracterizados por terem cinco orbitais *d* parcialmente ocupados (3*d* na primeira série e 4*d* na segunda), cada um capaz de acomodar um par de elétrons. As características espectrais de metais de transição envolvem transições eletrônicas entre os vários níveis de energia destes orbitais *d*.

Duas teorias foram propostas para racionalizar as cores dos íons de metais de transição e a profunda influência do ambiente químico sobre estas cores. A *teoria do campo cristalino*, que será discutida brevemente, é a mais simples das duas e é adequada para um entendimento qualitativo. No entanto, o tratamento de orbitais moleculares, mais complexo, fornece um tratamento quantitativo melhor do fenômeno.[5]

Ambas as teorias estão baseadas na premissa de que as energias dos orbitais *d* dos íons de metais de transição em solução não são idênticas e que a absorção envolve a transição de um elétron *d* de menor energia para um orbital de energia maior. Na ausência de um campo elétrico ou magnético externo (como no estado gasoso diluído), as energias dos cinco orbitais *d* são idênticas e a absorção de radiação não é necessária para um elétron se mover de um orbital para outro. Por outro lado, quando ocorre a formação de um complexo em solução entre o íon metálico e a água ou algum outro ligante, ocorre um desdobramento nas energias dos orbitais *d*. Esse efeito resulta das diferentes forças de repulsão eletrostática entre o par de elétrons *d* do doador e os elétrons *n* nos vários orbitais *d* do íon metálico central. Para entendermos essa separação de energias, a distribuição espacial dos elétrons *n* nos vários orbitais *d* precisa ser considerada.

A distribuição de densidade eletrônica dos cinco orbitais ao redor do núcleo é mostrada na Figura 14-8. Três dos orbitais, denominados d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, são idênticos em tudo, exceto pela sua orientação espacial. Observe que ocupam espaços *entre* os três eixos; conseqüentemente, eles têm densidades eletrônicas mínimas ao longo dos eixos e densidades máximas nas diagonais entre os eixos. Em contraste, as densidades eletrônicas dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão dirigidas ao longo dos eixos.

Vamos agora considerar um íon de metal de transição que está coordenado a seis moléculas de água. Essas moléculas ligantes podem ser imaginadas como estando distribuídas simetricamente em torno do íon central, cada ligante estando localizado na extremidade dos três eixos mostrados na Figura 14-8; a estrutura octaédrica resultante é a orienta-

[5] Para uma discussão não-matemática dessas teorias, veja L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand-Field Theory*, New York: Wiley, 1960.

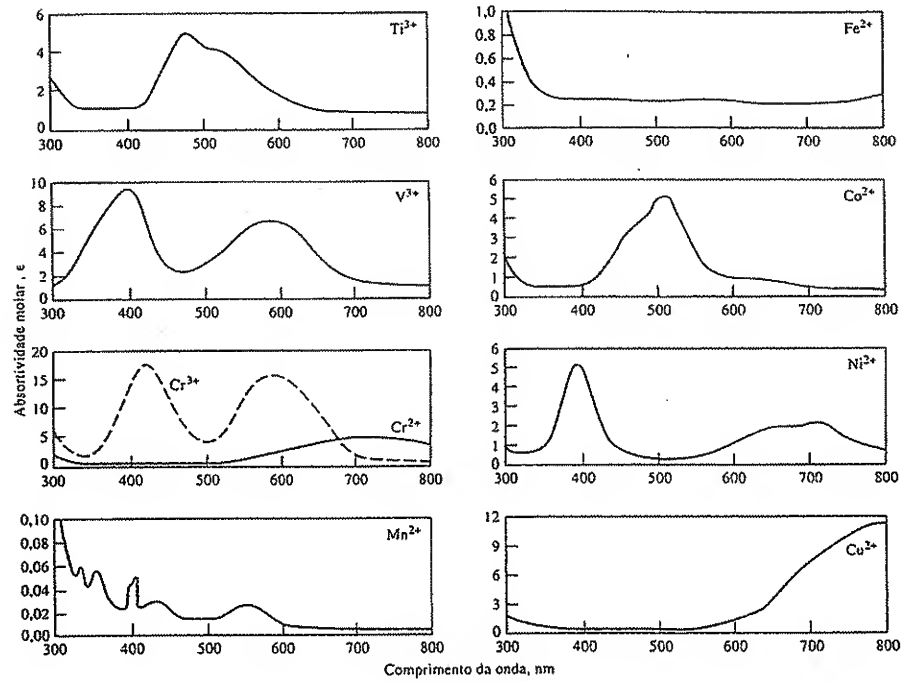


Figura 14-7 Espectros de absorção de alguns íons de metais de transição.

ção mais comum em complexos de metais de transição. As extremidades negativas dos dipolos das moléculas de água estão apontadas para o íon metálico e os campos elétricos desses dipolos tendem a exercer um efeito repulsivo em todos os orbitais *d*, deste modo *aumentando suas energias*; diz-se que os orbitais ficaram *desestabilizados*. A densidade de carga máxima do orbital d_{z^2} situa-se ao longo do eixo da ligação. O campo negativo de um ligante então tem um efeito maior nesse orbital do que sobre os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, cujas densidades de carga não coincidem com os eixos de ligação. Estes últimos orbitais vão ser igualmente desestabilizados, mesmo porque eles diferem uns dos outros apenas em orientação. O efeito do campo elétrico no orbital $d_{x^2-y^2}$ é menos óbvio, mas cálculos quânticos mostraram que ele é desestabilizado na mesma proporção que o orbital d_{z^2}. Assim, o diagrama de níveis de energia para a configuração octaédrica (Figura 14-9) mostra que as energias de todos os orbitais *d* aumentam na presença de um campo ligante, mas, além disso, que *os orbitais d sofrem um desdobramento* dos níveis que diferem em energia por Δ. São ainda mostrados os diagramas de energia para complexos com quatro ligações de coordenação. Duas configurações são encontradas: a *tetraédrica*, na qual os quatro grupos estão distribuídos simetricamente no espaço ao redor de íon metálico, e a *quadrado planar*, na qual os quatro ligantes ficam eqüidistantes do íon metálico em um único plano. Padrões de desdobramento de orbitais *d* individuais para cada configuração podem ser deduzidos por argumentos similares ao usado para a estrutura octaédrica.

A magnitude de Δ (Figura 14-9) depende de uma série de fatores, incluindo a carga do íon metálico e a posição do elemento precursor na tabela periódica. Uma variável importante atribuída ao ligante é a *força do campo ligante*, que é uma medida da grandeza com que um grupo complexante irá separar as energias dos elétrons *d*, isto é, um agente complexante com força de campo ligante alta proporcionará um Δ grande.

É possível arranjar os ligantes comuns na ordem crescente da força do campo ligante: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < SCN^- < NH_3 <$ etilenodiamina < *o*-fenantrolina < $NO_2^- < CN^-$. Com exceções pouco importantes, esta ordem se aplica a todos os íons de metais de transição e permite previsões qualitativas quanto às posições relativas de picos de absorção para os vários complexos de um dado íon de metal de transição. Uma vez que Δ aumenta com a força do campo, o comprimento de onda dos máximos de absorção decresce. Esse efeito é demonstrado pelos dados da Tabela 14-5.

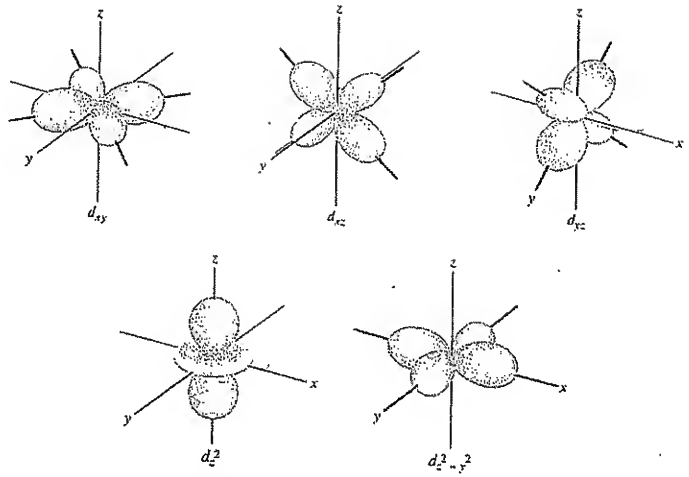


Figura 14-8 Distribuição de densidade eletrônica nos cinco orbitais *d*.

14B-3 Absorção por Transferência de Carga

Para finalidades analíticas, espécies que exibem *absorções por transferência de carga*[6] têm importância particular porque suas absortividades molares são muito grandes ($\epsilon_{máx} > 10.000$). Assim, esses complexos fornecem um modo altamente sensível para detectar e determinar espécies absorventes. Muitos complexos inorgânicos exibem absorção por transferência de carga e, portanto, são denominados *complexos de transferência de carga*. Exemplos comuns de tais complexos incluem os complexos de ferro(III) com tiocianato e fenol, o complexo de ferro(II) com *o*-fenantrolina, o complexo de iodo molecular com iodeto e o complexo hexacianoferrato(II)/hexacianoferrato(III) responsável pela cor do azul da Prússia. A Figura 14-10 mostra os espectros desses complexos.

Para que um complexo apresente um espectro de transferência de carga, é necessário que um dos seus componentes tenha características de doador de elétrons e o outro tenha propriedades de receptor de elétrons. A absorção de radiação envolve, então, a transferência de um elétron do doador a um orbital que está essencialmente associado ao receptor. Como conseqüência, o estado excitado é o produto de uma espécie de processo interno de oxidação/redução.

[6] Para uma breve discussão desse tipo de absorção veja C. N. R. Rao, *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications*, 3rd ed., Chapter 11. London: Butterworths, 1975.

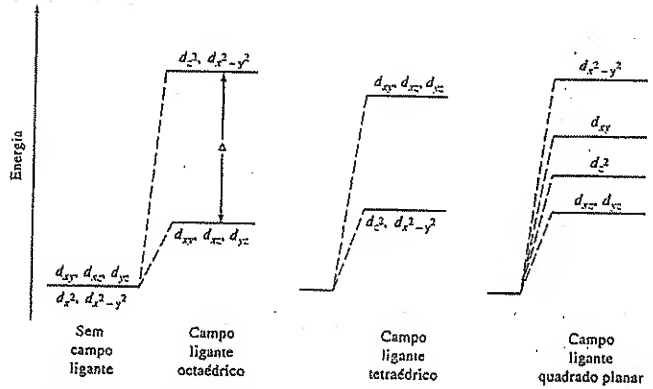


Figura 14-9 Efeito do campo ligante nas energias dos orbitais *d*.

TABELA 14-5 Efeito de Ligantes em Máximos de Absorção Associados a Transições $d \rightarrow d$

Íon Central	$\lambda_{máx}$(nm) para os Ligantes Indicados				
	Força de Campo Ligante Crescente →				
	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	3en[a]	$6CN^-$
Cr(III)	736	573	462	456	380
Co(III)	–	538	435	428	294
Co(II)	–	1.345	980	909	–
Ni(II)	1.370	1.279	925	863	–
Cu(II)	–	794	663	610	–

[a] en = etilenodiamina, um ligante bidentado = $NH_2CH_2CH_2NH_2$

Esse comportamento difere daquele de um cromóforo orgânico, no qual o elétron no estado excitado está em um orbital *molecular* formado por dois ou mais átomos.

Um exemplo bem-conhecido de absorção por transferência de carga é observado no complexo ferro(III)/tiocianato. A absorção de um fóton resulta na transferência de um elétron do íon tiocianato para um orbital associado ao íon ferro(III). O produto é então uma espécie excitada consistindo predominantemente do íon ferro(II) e o radical neutro tiocianato SCN. Do mesmo modo que em outros tipos de excitação eletrônica, o elétron, em circunstâncias normais, retorna ao seu estado original após um breve período. Ocasionalmente, no entanto, pode ocorrer a dissociação do complexo excitado, produzindo produtos de oxidação/redução fotoquímicos.

Na maioria dos complexos de transferência de carga envolvendo um íon metálico, o metal serve como o receptor de elétrons. São exceções os complexos de ferro(II) e cobre(I) com *o*-fenantrolina, nos quais o ligante é o receptor e o íon metálico o doador. Existem outros exemplos desse tipo.

Os compostos orgânicos formam muitos complexos de transferência de carga interessantes. Um exemplo é a quinidrona (complexo 1:1 de quinona e hidroquinona), que apresenta uma absorção intensa na região visível. Outros exemplos incluem complexos de iodo com aminas, aromáticos e sulfetos, entre outros.

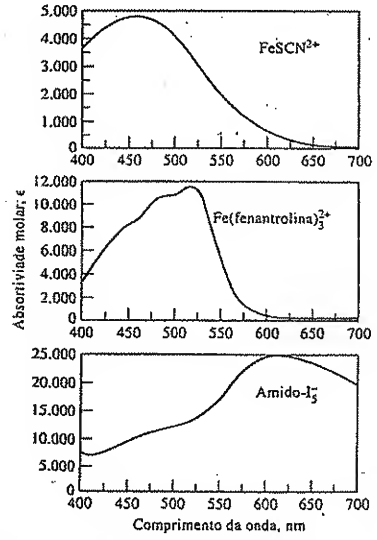


Figura 14-10 Espectros de transferência de carga de três espécies.

14C APLICAÇÕES DE MEDIDAS DE ABSORÇÃO EM ANÁLISE QUALITATIVA

A espectrofotometria no ultravioleta e visível tem aplicação um tanto limitada em análise qualitativa, porque o número de máximos e mínimos de absorção é relativamente pequeno. Assim, a identificação não-ambígua é freqüentemente impossível.

14C-1 Métodos de Registro Gráfico de Dados Espectrais

Vários tipos de registros gráficos são encontrados em espectroscopia molecular qualitativa. A ordenada é normalmente a porcentagem de transmitância, absorbância, log absorbância ou absortividade molar. A abscissa é normalmente comprimento de onda ou número de onda, embora a freqüência possa ser empregada ocasionalmente. A Figura 14-11 mostra o efeito da concentração do analito em três dos tipos de registros mais comuns. Uma comparação dos gráficos (a) e (b) mostra que a absorbância dá uma diferença maior na altura dos picos em função da concentração do que os gráficos de transmitância. Em contraste, a diferença entre as curvas é maior em transmitâncias maiores. Um gráfico com log absorbância como ordenada leva à perda de detalhe espectral, mas é conveniente para comparar espectros de soluções de concentrações diferentes, porque as curvas estão dispostas igualmente ao longo do eixo vertical para múltiplos iguais de concentração.

14C-2 Solventes

Ao escolher um solvente, deve-se considerar não apenas a sua transparência, mas também seus possíveis efeitos sobre o sistema absorvente. Geralmente solventes polares, como água, alcoóis, ésteres e cetonas, tendem a obliterar a estrutura fina espectral que se origina de efeitos vibracionais; espectros que se aproximam aos de fase gasosa (ver Figura 14-12) têm mais possibilidade de ser observados em solventes não-polares como hidrocarbonetos. Além disso, as posições de máximos de absorção são influenciadas pela natureza do solvente. Evidentemente, o mesmo solvente deve ser usado

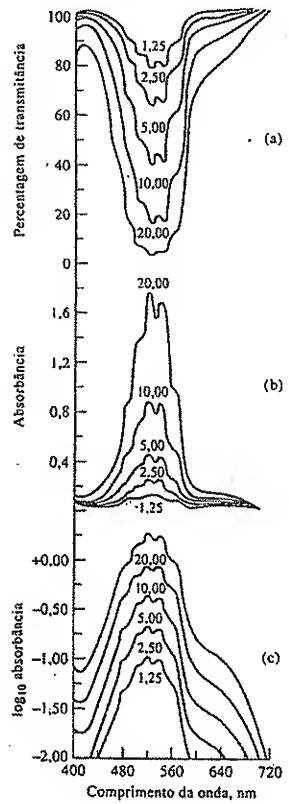


Figura 14-11 Métodos de registro gráfico de dados espectrais. Os números nas curvas indicam concentrações em ppm de $KMnO_4$ em solução; $b = 2{,}00$ cm.

ao se comparar espectros de absorção com propósito de identificação.

A Tabela 14-6 lista alguns solventes comuns e os comprimentos de onda aproximados abaixo do qual eles não podem ser usados devido à absorção. Esses mínimos dependem fortemente da pureza do solvente.[7] Solventes comuns para espectrofotometria ultravioleta incluem água, etanol a 95%, ciclohexano e 1,4-dioxano. Para a região visível, qualquer solvente incolor é apropriado.

[7] A maioria dos fornecedores de reagentes químicos nos Estados Unidos oferecem solventes de grau espectroscópico; estes preenchem ou excedem as condições definidas em *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, 8th ed. Washington, DC: American Chemical Society, 1993. Um suplemento desse volume está disponível como arquivo PDF Adobe Acrobat® no http://pubs.acs.org/books/reagents/index@.html.

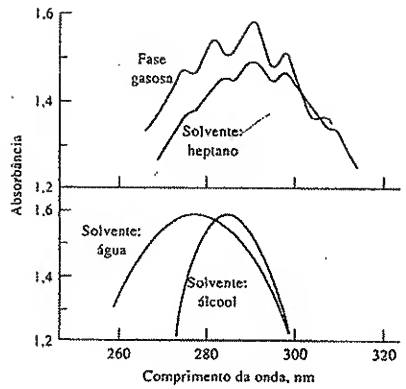


Figura 14-12 Efeito do solvente no espectro de absorção do acetaldeído.

14C-3 Detecção de Grupos Funcionais

Mesmo não podendo oferecer uma identificação não-ambígua de um composto orgânico, ainda assim, um espectro de absorção nas regiões visível e ultravioleta é útil para detectar a presença de certos grupos funcionais que funcionam como cromóforos.[8] Por exemplo, uma banda de absorção fraca na região de 280 a 290 nm, que é deslocada para comprimentos de onda menores com o aumento da polaridade do solvente, indica fortemente a presença do grupo carbonila. Uma banda de absorção fraca ao redor de 260 nm com indicações de estrutura fina vibracional constitui-se em evidência da existência de um anel aromático. A confirmação da presença de uma amina aromática ou uma estrutura fenólica pode ser obtida comparando-se os efeitos do pH nos

[8] Veja R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., Chapter 6. New York: Wiley, 1991.

TABELA 14-6 Solventes para as Regiões Ultravioleta e Visível

Solvente	Transparência Mínima Aproximada (nm)[a]
Água	190
Etanol	210
n-Hexano	195
Ciclohexano	210
Benzeno	280
Dietil éter	210
Acetona	330
1,4-Dioxano	220

[a] Para células de 1 cm.

espectros de soluções contendo a amostra com aqueles mostrados na Tabela 14-4 para fenol e anilina.

14D ANÁLISE QUANTITATIVA POR MEDIDAS DE ABSORÇÃO

A espectroscopia de absorção é uma das ferramentas mais úteis e amplamente usadas disponíveis para o químico para análise quantitativa.[9] Características importantes dos métodos espectrofotométricos e fotométricos incluem: (1)ampla aplicação a sistemas orgânicos e inorgânicos, (2) sensibilidades típicas de 10^{-4} a 10^{-5} M (este intervalo pode ser estendido até 10^{-6} a 10^{-7} M por certas modificações)[10], (3) seletividade moderada a alta, (4) boa exatidão (tipicamente, incertezas relativas de 1 a 3% são encontradas, embora com precauções especiais os erros podem ser reduzidos a décimos de uma parte por cento) e (5) facilidade e conveniência de aquisição de dados.

14D-1 Escopo

As aplicações dos métodos quantitativos de absorção ultravioleta/visível são não somente numerosas, como também tocam todos os campos nos quais informações químicas quantitativas sejam necessárias. Por exemplo, estima-se que, apenas no campo da saúde, 95% de todas as determinações quantitativas sejam feitas por espectrofotometria ultravioleta/visível e este número representa mais de 3 milhões de testes diários feitos nos Estados Unidos.[11]

O leitor pode ter uma idéia do alcance da espectrofotometria consultando uma série de artigos de revisão publicados periodicamente no *Analytical Chemistry*[12] e por monografias sobre o assunto.[13]

[9] Para uma grande quantidade de informação detalhada e prática sobre determinações espectrofotométricas, veja *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*, Vol. I, *Standards in Absorption Spectroscopy*, C. Burgess and A. Knowles, Eds. London: Chapman and Hall, 1981; J. R. Edisbury, *Practical Hints on Absorption Spectrometry*. New York: Plenum Press, 1968.

[10] Veja, por exemplo, T. D. Harris, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 741A.

[11] R.W. Birke and R. Mavrodineanu, *Accuracy in Analytical Spectrophotometry*, *NBS Special Publication* 260-81. p. 1. Washington, DC, National Bureau of Standards, 1983.

[12] Veja J. A. Howell and L. G. Hargis, *Anal. Chem.*, 1996, *68*, 169R; 1994, *66*, 445R; 1992, *64*, 66R; 1990, *62*, 155R; 1988, *60*, 131R; 1986, *58*, 108R; 1984, *56*, 225R.

[13] Por exemplo, veja E. B. Sandell and H. Onishi, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 4th ed. New York: Interscience, 1978; *Colorimetric Determination of Nonmetals*, 2nd ed., D. F. Boltz and J. A. Howell, Eds. New York: Wiley, 1978; Z. Marczenko, *Separation & Spectrophotometric Determination of Elements*. New York: Halsted Press, 1986; M. Pisez and J. Bartos, *Colorimetric and Fluorometric Analysis of Organic Compounds and Drugs*. New York: Marcel Dekker, 1974; F. D. Snell, *Photometric and Fluorometric Method of Analysis*, Parts 1 and 2, "Metals"; Part 3, "Nonmetals". New York: Wiley, 1978-81

Aplicações a Espécies Absorventes

As Tabelas 14-2, 14-3 e 14-4 listam vários grupos cromóforos orgânicos comuns. A determinação espectrofotométrica de qualquer composto orgânico contendo um ou mais desses grupos é potencialmente factível; muitos exemplos desse tipo de determinação são encontrados na literatura.

Várias espécies inorgânicas também absorvem e assim são suscetíveis à determinação direta; já mencionamos os vários metais de transição. Adicionalmente, várias outras espécies também mostram absorções características. Exemplos incluem íons nitrito, nitrato e cromato; tetróxidos de rutênio e ósmio; iodo molecular e ozônio.

Aplicações às Espécies Não-absorventes

Numerosos reagentes reagem seletivamente com espécies não-absorventes para fornecer produtos que absorvem fortemente nas regiões ultravioleta ou visível.[14] A aplicação bem-sucedida desses reagentes à análise quantitativa normalmente exige que a reação colorimétrica seja realizada de modo completo. Deve ser notado que reagentes formadores de cor são freqüentemente usados, do mesmo modo, para a determinação de espécies absorventes, como íons de metais de transição; neste caso, a absortividade molar do produto freqüentemente será de ordens de magnitude maior que a da espécie não-combinada.

Uma série de agentes complexantes encontra aplicação para a determinação de espécies inorgânicas. Reagentes inorgânicos típicos incluem o íon tiocianato para ferro, cobalto e molibdênio; o ânion do peróxido de hidrogênio para titânio, vanádio e cromo; o íon iodeto para bismuto, paládio e telúrio. De importância ainda maior são os reagentes orgânicos quelantes que formam complexos coloridos e estáveis com cátions. Exemplos incluem *o*-fenantrolina para a determinação de ferro, dimetilglioxima para níquel, dietilditiocarbamato para cobre e difenilditiocarbazona para chumbo.

14D-2 Detalhes de Procedimento

As primeiras etapas em uma análise fotométrica ou espectrofotométrica envolvem o estabelecimento de condições de trabalho e a preparação de uma curva de calibração relacionando concentração com absorbância.

Seleção de Comprimento de Onda

As medidas espectrofotométricas de absorbância são normalmente feitas em um comprimento de onda correspondente a um pico de absorção porque a variação na absorbância por unidade de concentração é a maior possível neste ponto; é obtida, assim, a máxima sensibilidade. Adicionalmente, a curva de absorção é freqüentemente plana nessa região; nessas circunstâncias, uma boa concordância com a lei de Beer pode ser esperada (Figura 13-5). Finalmente, as

[14] Por exemplo, veja a primeira referência da nota de rodapé 13.

medidas são menos sensíveis a incertezas que surgem de falhas em se reproduzir precisamente o ajuste de comprimento de onda do instrumento.

Variáveis que Influenciam a Absorbância

As variáveis comuns que influenciam o espectro de absorção de uma substância incluem a natureza do solvente, o pH da solução, a temperatura, as concentrações de eletrólitos e a presença de substâncias interferentes. Os efeitos dessas variáveis precisam ser conhecidos; as condições para a análise devem ser escolhidas de modo que a absorbância não seja influenciada por variações pequenas e sem controle em suas magnitudes.

Limpeza e Manuseio de Células

A análise espectrofotométrica exata requer o uso de células casadas e de boa qualidade. Estas devem ser regularmente calibradas uma contra a outra para detectar diferenças que podem surgir de riscos, arranhões e desgaste. Igualmente importante é o uso de técnicas adequadas para limpeza e secagem de células. Erickson e Surles[15] recomendam a seguinte seqüência para as janelas externas das células: antes das medidas, as superfícies das células são limpas com papel para lentes embebido em metanol de grau espectroscópico. O papel é seguro com uma pinça hemostática; após esfregar, deixa-se o metanol evaporar, deixando as superfícies da célula sem contaminantes. Os autores mostraram que esse método é muito superior ao procedimento usual de esfregar as superfícies da célula com papel para lentes seco, o que aparentemente deixa fibras e filmes na superfície.

Determinação da Relação entre Absorbância e Concentração

Após decidir as condições para a análise, é necessário preparar uma curva de calibração com uma série de soluções-padrão que englobem a região de concentração esperada para as amostras. Dificilmente é seguro pressupor uma concordância com a lei de Beer e usar apenas um padrão para determinar a absortividade molar. Os resultados de uma análise *nunca* devem ser baseados em um valor da literatura para a absortividade molar.

Idealmente, os padrões de calibração devem apresentar composição próxima à composição das amostras a serem analisadas, não apenas com respeito à concentração do analito, mas também em relação às concentrações das outras espécies na matriz da amostra, de modo a minimizar os efeitos dos vários componentes da amostra na absorbância medida. Por exemplo, a absorbância de muitos complexos coloridos de íons metálicos é diminuída na presença de íons sulfato e fosfato, em conseqüência da tendência desses ânions de formarem complexos incolores com íons metálicos. A reação de formação de cor é menos completa conseqüentemente e resultam em absorbâncias menores. O efeito da matriz de sulfato e fosfato pode freqüentemente ser compensado introduzindo-se nos padrões quantidades das duas espécies que se aproximam daquelas encontradas nas amostras. Infelizmente, quando materiais complexos, como solos, minerais e cinzas de plantas, estão sendo analisados, a preparação de padrões que combinem com as amostras é freqüentemente impossível ou extremamente difícil. Nesse caso, o *método de adição de padrão* é freqüentemente útil para compensar os efeitos de matriz.

Método da Adição de Padrão

O método da adição de padrão pode tomar várias formas.[16] A mais usada para análises fotométricas ou espectrofotométricas e que foi discutida em algum detalhe na Seção 1E-2 envolve a adição de um ou mais incrementos de uma solução-padrão a alíquotas da amostra de mesmo volume. Cada solução é, então, diluída a um volume fixo antes da medida da sua absorbância. O Exemplo 1-3 ilustra a aplicação desse método a dados da determinação fotométrica de ferro(III) baseada na formação do complexo vermelho com tiocianato (ver Figura 14-13).

Com o interesse de se economizar tempo ou amostra, é possível realizar uma análise com adição de padrão usando apenas dois incrementos de amostra. Aqui, uma única adição de V_s mL de padrão seria feita a uma das duas amostras. Esse procedimento é baseado na equação (ver Seção 1E-2):

$$c_x = \frac{A_1 c_s V_s}{(A_2 - A_1)V_x} \qquad (14\text{-}1)$$

EXEMPLO 14-1

Uma amostra de 2,00 mL de urina foi tratada com um reagente para gerar cor com fosfato; após, a amostra foi diluída a 100 mL. A uma segunda amostra de 2,00 mL, foram adicionados exatamente 5,00 mL de uma solução de fosfato contendo 0,0300 mg de fosfato/mL, a qual foi tratada do mesmo modo que a amostra original. A absorbância da primeira solução foi 0,428; a da segunda, 0,538. Calcule a concentração em mg de fosfato por mL da amostra.

Aqui, substituímos os valores na Equação 14-1 e obtemos

$$c_x = \frac{0{,}428 \times 0{,}0300\left(\text{mg } PO_4^{3-}/\text{mL}\right) \times 5{,}00\,\text{mL}}{(0{,}538 - 0{,}428) \times 2{,}00\,\text{mL amostra}}$$

$$= 0{,}292\,\text{mg } PO_4^{3-}/\text{mL amostra}$$

[15] J. O. Erickson and T. Surles, *Amer. Lab.*, 1976, *8* (6), 50.

[16] Veja M. Bader, *J. Chem. Educ.*, 1980, *57*, 703.

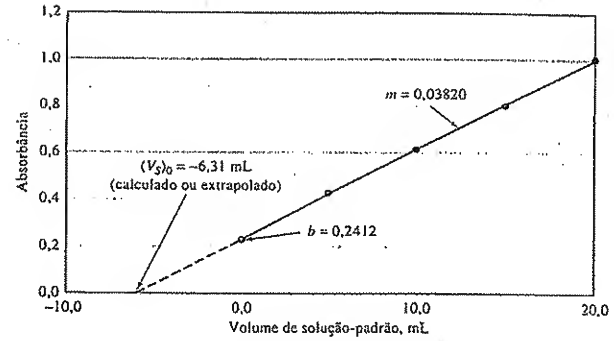


Figura 14-13 Dados para o método da adição de padrão para determinação de Fe^{3+} como complexo de SCN^-.

Análises de Misturas de Substâncias Absorventes

A absorbância total de uma solução em um determinado comprimento de onda é igual à soma das absorbâncias dos componentes individuais presentes (Equação 13-9). Essa relação torna possível a determinação quantitativa dos constituintes individuais de uma mistura, mesmo que seus espectros se superponham. Considere, por exemplo, os espectros de M e N, mostrados na Figura 14-14. Observe que não existe um comprimento de onda no qual a absorbância dessa mistura seja devido a apenas um dos componentes; assim, a determinação de M ou N é impossível com apenas uma medida. No entanto, as absorbâncias da mistura nos dois comprimentos de onda λ' e λ'' podem ser expressas como se segue:

$$A' = \epsilon'_M b c_M + \epsilon'_N b c_N \quad (\text{em } \lambda')$$
$$A'' = \epsilon''_M b c_M + \epsilon''_N b c_N \quad (\text{em } \lambda'')$$

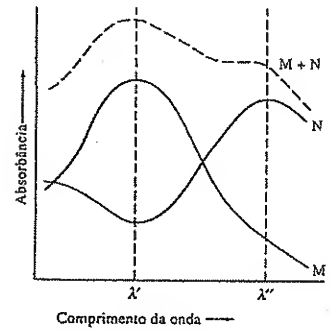


Figura 14-14 Espectro de absorção de uma mistura com dois componentes. Os comprimentos de onda ótimos λ' e λ'' para a determinação dos dois componentes estão indicados pelas linhas verticais tracejadas.

As quatro absortividades molares ϵ'_M, ϵ'_N, ϵ''_M e ϵ''_N podem ser calculadas a partir de soluções-padrão de M e N, ou melhor, das inclinações dos seus gráficos da lei de Beer. As absorbâncias da mistura, A' e A'', são mensuráveis experimentalmente, do mesmo modo que b, o caminho óptico da célula. Assim, com as duas equações, as concentrações dos constituintes individuais, c_M e c_N, podem ser calculadas. Essas relações são válidas apenas se a lei de Beer for seguida e se os dois componentes se comportarem independentemente um do outro. A maior exatidão em uma análise desse tipo é atingida escolhendo comprimentos de onda nos quais a diferença entre absortividades molares sejam grandes.

Misturas contendo mais de duas espécies absorvedoras podem ser analisadas, pelo menos em princípio, se uma medida suplementar de absorbância for feita para cada componente. As incertezas nos dados obtidos se torna maior, no entanto, à medida que o número de medidas aumenta. Alguns dos espectrofotômetros modernos computadorizados são capazes de reduzir essas incertezas pela superdeterminação do sistema, isto é, esses instrumentos usam pontos de dados em número maior que as incógnitas e efetivamente ajustam todo o espectro da amostra desconhecida de modo tão minucioso quanto possível por técnicas de mínimos quadrados utilizando métodos de álgebra matricial. São necessários espectros de soluções-padrão de cada componente para a análise.

14D-3 Espectrofotometria Derivativa e de Duplo Comprimento de Onda[17]

Na espectrofotometria derivativa, os espectros são obtidos colocando-se em gráfico a primeira ou segunda derivada da

[17] Para informação adicional, veja G. Talsky, *Derivative Spectrophotometry*, New York: VCH Publishers, 1994; T. C. O'Haver, *Anal. Chem.*, 1979, *51*, 91A; F. Sanchez Rajas, C. Bosch Ojeda, and J. M. Cano Pavon, *Talanta*, 1988, *35*, 753; J. E. Cahill, *Amer. Lab.*, 1979, *11* (11), 79; J. E. Cahill and F. G. Padera, *Amer. Lab.*, 1980, *12* (4), 101; T. J. Porro, *Anal. Chem.*, 1972, *44* (4), 93A.

absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda. Freqüentemente, esses gráficos revelam detalhes espectrais que não são observados em um espectro normal. Adicionalmente, as medidas de concentração do analito na presença de uma interferência podem, às vezes, ser feitas de modo mais fácil ou mais exato. Infelizmente, as vantagens dos espectros derivados são até certo ponto prejudicadas por uma degradação na relação sinal-ruído que acompanha a sua obtenção. Em muitas partes das regiões ultravioleta e visível, no entanto, a relação sinal-ruído não é um fator limitante sério; é aqui que os espectros derivados são mais úteis. Uma desvantagem adicional da espectrofotometria derivativa é que o equipamento necessário é geralmente mais caro.

Uma variedade de métodos são usados para se obter espectros derivados. Em espectrofotômetros digitais controlados por microprocessador, a diferenciação pode ser feita numericamente usando alisamento polinomial derivativo por mínimos quadrados, que é discutido na Seção 5C-2. Com instrumentos analógicos, as derivadas de dados espectrais podem ser obtidas com um circuito contendo um amplificador operacional adequado (ver Seção 3E-4). Um terceiro método é possível, por modulação do comprimento de onda.

Dispositivos de Modulação do Comprimento de Onda

Vários métodos foram desenvolvidos para modulação do comprimento de onda. Em alguns, um intervalo de comprimento de onda de poucos nanômetros é varrido rápida e repetidamente enquanto o espectro está sendo varrido do modo usual. A amplitude do sinal ca do transdutor é uma boa aproximação da derivada do espectro em relação ao comprimento de onda. A varredura repetitiva e rápida tem sido obtida por vários meios mecânicos, incluindo oscilação ou vibração de um espelho, fenda ou elemento dispersante de um monocromador. Um segundo método de modulação de comprimento de onda, que é oferecido por vários fabricantes de instrumentos, envolve o uso de sistemas de dispersão duplo, arranjados de modo que dois feixes de comprimentos de onda ligeiramente diferentes (tipicamente 1 a 2 nm de diferença) incidem alternadamente em uma célula de amostra e seu transdutor; não é usado um feixe de referência. A variável das ordenadas é a diferença entre os sinais alternados, que fornece uma boa aproximação da derivada da absorbância em função do comprimento de onda ($\Delta A/\Delta\lambda$). A Figura 14-15 é um esquema de um instrumento de duplo comprimento de onda. Observe que não é usada uma célula de referência e que a célula de amostra é exposta alternadamente à radiação de cada um dos monocromadores. Geralmente, instrumentos de duplo comprimento de onda podem também ser operados no modo de comprimento de onda único, com a radiação passando alternadamente por uma célula de referência e uma de amostra.

Aplicações de Espectros Derivados

Muitas das aplicações mais importantes da espectroscopia derivativa nas regiões ultravioleta e visível têm sido para a identificação qualitativa de espécies nas quais a melhoria nos detalhes no espectro derivado torna possível distinguir compostos que têm espectros superpostos. A Figura 14-16 ilustra o modo como um registro de derivada pode revelar detalhes de um espectro que consiste de três picos de absorção superpostos.

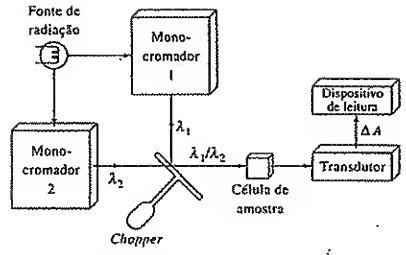


Figura 14-15 Esquema de um espectrofotômetro de duplo comprimento de onda. O *chopper* determina a passagem de λ_1 e λ_2 pela amostra alternadamente.

A espectrofotometria de duplo comprimento de onda mostrou-se particularmente útil para extrair espectros de absorção ultravioleta/visível de analitos presentes em soluções turvas, nas quais o espalhamento de luz oblitera os detalhes de um espectro de absorção. Por exemplo, três ami-

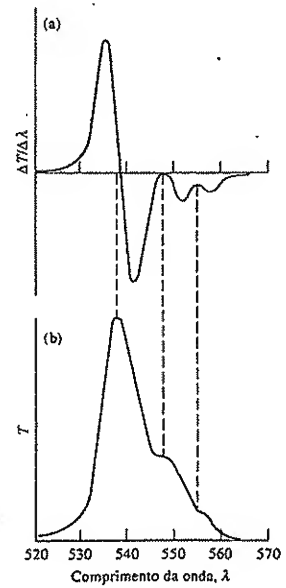


Figura 14-16 Comparação entre um espectro da derivada (a) e o espectro de transmitância padrão(b).

noácidos, triptofano, tirosina e fenilalanina, contêm cadeias laterais aromáticas, que exibem picos agudos de absorção na região entre 240 e 300 nm. Esses picos finos não são, no entanto, aparentes nos espectros de preparações protéicas típicas, como albumina bovina ou de ovo, porque as moléculas de proteína, maiores, espalham a radiação, produzindo apenas um pico suave de absorção, como o mostrado na Figura 14-17a. Conforme mostrado nas curvas (b) e (c), a estrutura fina aromática é revelada nos espectros de primeira e segunda derivada.

A espectrofotometria de duplo comprimento de onda tem se mostrado útil para a determinação de um analito na presença de interferência espectral. Aqui, o instrumento é operado no modo sem varredura, medindo-se absorbâncias em dois comprimentos de onda nos quais a interferência tem absortividades molares idênticas. Em compensação, o analito deve absorver mais fortemente em um desses comprimentos de onda que no outro. A absorbância diferencial é, então, diretamente proporcional à concentração do analito.

14E TITULAÇÕES FOTOMÉTRICAS

Medidas fotométricas ou espectrofotométricas podem ser usadas vantajosamente para se localizar o ponto de equivalência de uma titulação, desde que o analito, o reagente ou o produto da titulação absorvam radiação.[18] Alternativamente, um indicador absorvente pode provocar a variação de absorbância necessária para a localização do ponto de equivalência.

[18] Para informação suplementar a respeito dessa técnica, veja J. B. Headridge, *Photometric Titrations*. New York: Pergamon Press, 1961; M. A. Leonard, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla, Ed., Vol. 8, Chapter 3. New York: Elsevier, 1977.

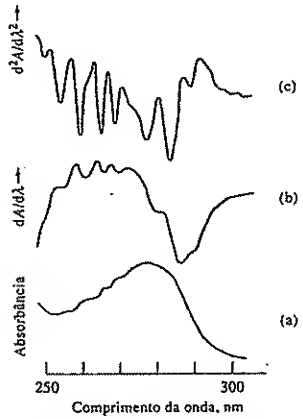


Figura 14-17 Espectros de absorção de albumina bovina: (a) espectro normal, (b) espectro da primeira derivada, (c) espectro da segunda derivada *(reproduzida com permissão de J. E. Cahill and F. G. Padera, Amer. Lab., 1980, 12(4), 109. Copyright 1980 by International Scientific Communications, Inc.)*

14E-1 Curvas de Titulação

Uma curva de titulação fotométrica é um gráfico de absorbância, corrigida pelas variações de volume, em função do volume do titulante. Se as condições forem escolhidas corretamente, a curva irá consistir de duas regiões lineares com inclinações diferentes, uma ocorrendo no começo da titulação e a outra localizada após a região do ponto de equivalência; o ponto final é determinado pela interseção das porções lineares extrapoladas das curvas. A Figura 14-18 mostra algumas curvas de titulação típicas. A titulação de uma espécie não-absorvente com um titulante colorido, que é descorado pela reação, produz uma linha horizontal no estágio inicial, seguido por um aumento rápido da absorbância depois do ponto de equivalência (Figura 14-18a). A formação de um produto colorido a partir de reagentes incolores, por outro lado, produz inicialmente um aumento da absorbância, seguido por uma região na qual a absorbância torna-se independente do volume do reagente (Figura 14-18b). Dependendo das características de absorção dos reagentes e produtos, as outras formas de curvas mostradas na Figura 14-18 também são possíveis.

Para se obter um ponto final fotométrico satisfatório, o(s) sistema(s) absorvedor(s) precisa(m) obedecer à lei de Beer; de outro modo, a curva de titulação deixará de ter as regiões lineares necessárias para a extrapolação ao ponto final. Mais ainda, é necessário corrigir a absorbância pelas variações de volume; aqui, os valores observados são multiplicados por $(V + v)/V$, onde V é o volume original da solução e v o volume de titulante adicionado. Um erro pequeno é produzido como resultado da suposição de que os volumes V e v são aditivos.

14E-2 Instrumentação

Comumente, as titulações fotométricas são realizadas com um espectrofotômetro ou fotômetro modificado para per-

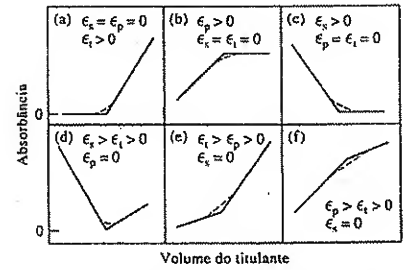


Figura 14-18 Curvas típicas de titulação fotométrica. Absortividades molares das substâncias tituladas, do produto e do titulante são dadas, respectivamente, por ϵ_x, ϵ_p, ϵ_t.

mitir a introdução do recipiente de titulação no caminho óptico. Alternativamente, uma célula tipo sonda, como a mostrada na Figura 13-16, pode ser utilizada. Após o ajuste do zero da escala do medidor ter sido feito, permite-se a passagem da radiação pela solução do analito e o instrumento é ajustado variando-se a intensidade da fonte até se obter uma leitura de absorbância conveniente. Normalmente, não se tenta ler a absorbância verdadeira, uma vez que valores relativos são perfeitamente adequados para o propósito de detecção do ponto final. Os dados da titulação são, então, coletados sem alteração no ajuste do instrumento.

A potência da fonte de radiação e a resposta do detector precisam ser razoavelmente constantes durante o tempo necessário para uma titulação fotométrica. Comumente, são usados recipientes cilíndricos e deve-se tomar cuidado para evitar qualquer movimento do recipiente que possa alterar o comprimento do caminho óptico.

Fotômetros e espectrofotômetros têm sido igualmente usados para titulações fotométricas. Os últimos são preferíveis, no entanto, porque suas larguras de banda mais estreitas aumentam a probabilidade de obediência à lei de Beer.

14E-3 Aplicação das Titulações Fotométricas

As titulações fotométricas freqüentemente fornecem resultados mais exatos que uma análise fotométrica direta, porque os dados de várias medidas são empregados para determinar o ponto final. Mais ainda, as presenças de outras espécies absorventes podem não interferir, uma vez que apenas uma variação na absorbância está sendo medida.

O ponto final fotométrico tem a vantagem sobre outros tipos usados comumente pelo fato de que os dados experimentais são medidos bem distante da região do ponto de equivalência. Assim, as reações de titulação não precisam ter constantes de equilíbrio tão favoráveis como aquelas necessárias para uma titulação que depende de observações próximas ao ponto de equivalência (por exemplo, pontos finais potenciométricos ou com indicadores). Pela mesma razão, soluções relativamente diluídas podem ser tituladas.

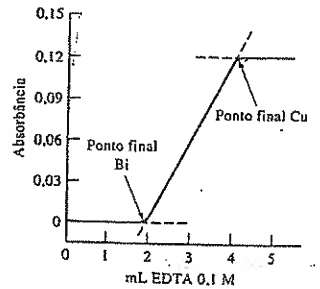


Figura 14-19 Curva de titulação fotométrica de 100 mL de uma solução $2,0 \times 10^{-3}$ M em Bi^{3+} e Cu^{2+}. Comprimento de onda: 745 nm.

O ponto final fotométrico tem sido aplicado a todos os tipos de reações.[19] A maioria dos reagentes usados em titulações de óxido-redução tem espectros de absorção característicos e podem assim produzir pontos finais detectáveis. Indicadores ácido-base têm sido usados para titulações fotométricas de neutralização. O ponto final fotométrico tem sido usado também, com grande vantagem, em titulações com EDTA e outros agentes complexantes. A Figura 14-19 ilustra a aplicação desse ponto final à titulação seqüencial de bismuto(III) e cobre(II). Em 745 nm, nenhum dos cátions nem o reagente absorvem, nem o complexo de bismuto mais estável que se forma na primeira parte da titulação; o complexo de cobre, no entanto, absorve. Assim, a solução não apresenta absorbância até todo o bismuto ter sido titulado. Com a primeira formação do complexo de cobre, ocorre um aumento na absorbância. O aumento continua até que seja atingido o ponto de equivalência do cobre. Adições posteriores do reagente não causam mais mudança na absorbância. Resultam daí dois pontos finais bem-definidos.

O ponto final fotométrico tem sido também adaptado a titulações de precipitação. Aqui, o produto sólido em suspensão tem o efeito de diminuir a potência radiante por espalhamento; as titulações são feitas até uma condição de turbidez constante.

14F ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A espectroscopia fotoacústica (PAS, do inglês *photoacoustic spectroscopy*) ou optoacústica, que foi desenvolvida no início dos anos 1970, fornece um meio para se obter espectros de absorção ultravioleta, visível e infravermelho de sólidos, semi-sólidos ou líquidos turvos. A aquisição de espectros para esse tipo de amostras por métodos convencionais geralmente é difícil, no mínimo, devido ao espalhamento e à reflexão de luz.

14F-1 O Efeito Fotoacústico

A espectroscopia fotoacústica está baseada em um efeito de absorção de luz investigado pela primeira vez nos anos 1880 por Alexander Graham Bell e outros. Esse efeito é observado quando um gás em uma célula fechada é irradiado com um feixe modulado de radiação de um comprimento de onda que é absorvido pelo gás. A radiação absorvida causa um aquecimento periódico do gás, o que por sua vez resulta em flutuações periódicas da pressão dentro da câmara. Se a freqüência de modulação estiver no intervalo de freqüência acústico, esses pulsos de pressão podem ser detectados por um microfone sensível. O efeito fotoacústico tem sido usado desde o início do século 20 para análises de gases absorvedores e recentemente tem tido maior importância para este propósito com o aparecimento de fontes de *lasers* sintonizáveis no infravermelho. De maior importância, no entanto, tem sido a aplicação desse fenômeno à observação de espectros de sólidos e líquidos turvos.[20]

[19] Veja, por exemplo, a revisão: A. L. Underwood, *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, C. N. Reilley, Ed., Vol. 3, p. 31-104. New York: Interscience, 1964.

14F-2 Espectros Fotoacústicos

Em estudos fotoacústicos de sólidos, a amostra é colocada em uma célula fechada contendo ar ou outro gás não-absorvedor e um microfone sensível. O sólido é, então, irradiado com um feixe modulado de um monocromador. O efeito fotoacústico é observado, *desde que a radiação seja absorvida pelo sólido*; a potência do som resultante está diretamente relacionada à grandeza da absorção. A radiação refletida ou espalhada pela amostra não tem efeito no microfone e, portanto, não interfere. Esta última propriedade é talvez a característica mais importante do método.

A origem do efeito fotoacústico em sólidos parece ser similar à dos gases, isto é, a relaxação não-radiativa do sólido absorvedor causa um fluxo de calor periódico do sólido para o gás circundante; as flutuações de pressão resultantes no gás são, então, detectadas pelo microfone.

14F-3 Instrumentos

A Figura 14-20 mostra um diagrama de blocos com os componentes de um espectrômetro fotoacústico de feixe único. Nesse aparelho, o espectro da lâmpada é primeiramente registrado digitalmente, seguido pelo espectro da amostra. Os dados armazenados para a lâmpada são empregados para corrigir a leitura da amostra devido a variações na saída da lâmpada em função do comprimento de onda. Com essa técnica, é necessário supor uma ausência de deriva nos sistemas da fonte e de detecção. Instrumentos de feixe duplo, que evitam grandemente os problemas de deriva, têm sido também descritos. Tal instrumento está equipado com um conjunto casado de células (e transdutores), uma das quais contém a amostra e a outra um material de referência, tal como carvão finamente pulverizado. Um instrumento comercialmente disponível também está baseado no princípio de feixes divididos. Nesse instrumento, no entanto, cerca de 8% da saída do monocromador de rede são dirigidos a um transdutor piroelétrico, o resto passa pela célula da amostra. A saída do transdutor da amostra é comparada com a do transdutor piroelétrico para produzir um espectro que é corrigido pelas variações na potência de saída da lâmpada em função do comprimento de onda, bem como do tempo.

14F-4 Aplicações

A Figura 14-21 ilustra uma aplicação da espectroscopia fotoacústica ultravioleta/visível. Aqui, são mostrados espectros fotoacústicos de manchas de sangue integral, células do sangue isentas de plasma e hemoglobina extraída das células. A espectroscopia convencional, mesmo com soluções diluídas do sangue integral, não produz espectros satisfatórios devido às fortes propriedades de espalhamento de luz das células do sangue e moléculas de proteínas e lipídios presentes. A espectroscopia fotoacústica permite o estudo es-

[20] Para uma revisão sobre aplicações, veja A. Rosencwaig, *Anal. Chem.*, 1975, *47*, 592A; J. W. Lin and L. P. Dubek, *Anal. Chem.*, 1979, *51*, 1627; J. F. McClelland, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 89A; D. Betteridge and P. J. Meylor, CRC *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1984, *14*, 267; A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. New York: Wiley, 1980.

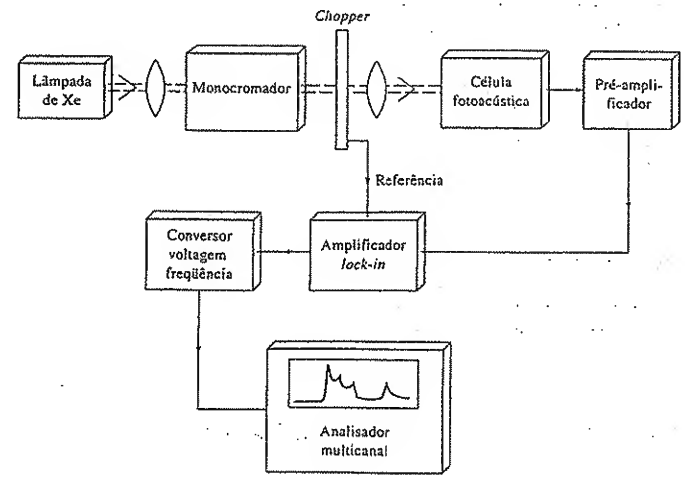


Figura 14-20 Diagrama de blocos de um espectrômetro fotoacústico de feixe único com processamento de dados digital *(reproduzida com permissão de A. Rosencwaig,* Anal. Chem., *1975, 47, 593A. Copyright 1975 American Chemical Society)*

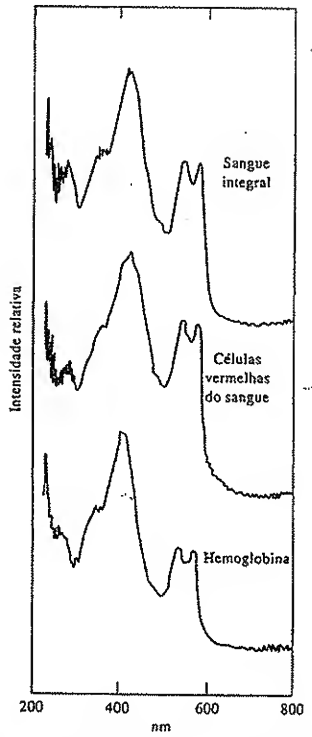


Figura 14-21 Espectros fotoacústicos de manchas de sangue e de componentes do sangue *(reproduzida com permissão de A. Rosencwaig,* Anal. Chem., 1975, 47, *596A. Copyright 1975 American Chemical Society)*

pectroscópico do sangue sem a necessidade de uma separação prévia dessas moléculas grandes.

A Figura 14-22 mostra outra aplicação da espectroscopia fotoacústica. Os cinco espectros à esquerda são de cinco compostos orgânicos que foram separados em placas de cromatografia de camada fina (Seção 28H). Esses espectros foram obtidos diretamente das placas de camada fina; para comparação, os espectros em solução são mostrados à direita. A similaridade dos dois torna a identificação do composto possível.

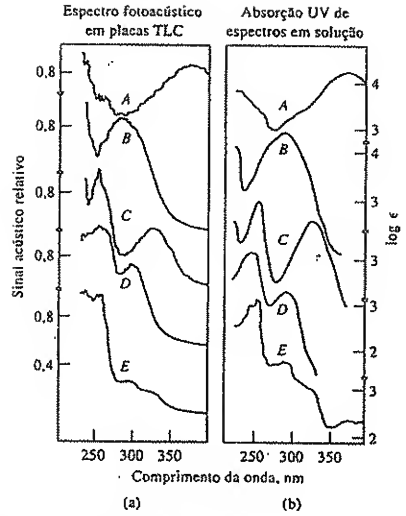


Figura 14-22 Espectros de manchas em placa de cromatografia de camada fina (esquerda) e de soluções dos mesmos compostos (direita). Os compostos são: *(A) p*-nitroanilina, *(B)* benzilidenoacetona, *(C)* salicilaldeído, *(D)* 1-tetralona, and *(E)* fluorenona *(reproduzida com permissão de A. Rosencwaig,* Anal. Chem., 1975, *47, 600A. Copyright 1975 American Chemical Society)*

Outras aplicações do método incluem o estudo de minerais, semicondutores, produtos naturais, como algas marinhas e tecidos animais; camadas em superfícies e superfícies catalíticas.

Finalmente, medidas fotoacústicas na região infravermelho médio têm se mostrado úteis para a identificação qualitativa de componentes em sólidos orgânicos e inorgânicos e em vários tipos de polímeros comerciais. Comumente, são necessárias técnicas de transformada de Fourier para obter relações sinal-ruído satisfatórias. Em geral, células fotoacústicas estão disponíveis como acessórios de instrumentos com transformada de Fourier.[21]

[21] Para uma descrição sobre acessórios para instrumentos fotoacústicos com transformada de Fourier disponíveis comercialmente, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 757A.

14G QUESTÕES E PROBLEMAS

14-1 Uma solução-padrão foi adequadamente diluída para fornecer as concentrações de ferro mostradas abaixo. O complexo ferro(II)/1,10-fenantrolina foi então preparado de alíquotas de 25,0 mL dessas soluções, sendo a seguir cada uma delas diluída a 50,0 mL. As absorbâncias seguintes foram medidas em 510 nm:

Concentração de Fe(II) nas Soluções Originais, ppm	Absorbância, *A* (células de 1,00 cm)
2,00	0,164
5,00	0,425
8,00	0,628
12,00	0,951
16,00	1,260
20,00	1,582

(a) Construa uma curva de calibração a partir desses dados.
(b) Desenvolva uma equação relacionando absorbância e concentração de ferro(II) pelo método dos mínimos quadrados (Seção a1C, Apêndice 1).
(c) Calcule o desvio-padrão sobre regressão.
(d) Calcule o desvio-padrão da inclinação.

14-2 O método desenvolvido no Problema 14-1 foi usado para determinação rotineira de ferro em alíquotas de 25,0 mL de água subterrânea. Calcule a concentração (em ppm de Fe) em amostras que forneceram os dados de absorbância que seguem (célula de 1,00 cm). Estime os desvios-padrão para as concentrações calculadas. Repita os cálculos supondo que os dados de absorbância sejam médias de três medidas.
(a) 0,107 (b) 0,721 (c) 1,538

14-3 Verifique os resultados encontrados na Tabela 13-2.

14-4 Uma alíquota de 25,0 mL de uma solução aquosa de quinina foi diluída a 50,0 mL e apresentou absorbância de 0,832 em 348 nm, quando medida em célula de 2,00 cm. Uma segunda alíquota de 25,0 mL foi misturada com 10,00 mL de uma solução contendo 23,4 ppm de quinina; após diluição a 50,0 mL, esta solução apresentou absorbância de 1,220 (célula de 2,00 cm). Calcule a concentração em partes por milhão de quinina na amostra.

14-5 Uma amostra de 5,12 g de um pesticida foi decomposta em solução e diluída a 200,0 mL em balão volumétrico. A análise foi completada tratando-se alíquotas dessa solução conforme o indicado.

Volume de Amostra Tomado, mL	Volume de Reagentes Usados, mL			Absorbância, *A*, 545 nm (células de 1,00 cm)
	3,82 ppm Cu^{2+}	Ligante	H_2O	
50,0	0,00	20,0	30,0	0,512
50,0	4,00	20,0	26,0	0,844

Calcule a porcentagem de cobre na amostra.

14-6 Uma determinação simultânea de cobalto e níquel pode ser feita com base na absorção dos respectivos complexos com 8-hidroxiquinolina. As absortividades molares correspondentes nos máximos de absorção são as seguintes:

	Absortividade Molar, ε	
	365 nm	700 nm
Co	3.529	428,9
Ni	3.228	10,2

Calcule as concentrações molares de níquel e cobalto nas seguintes soluções, baseando-se nos dados:

	Absorbância, *A* (células de 1,00 cm)	
Solução	365 nm	700 nm
(a)	0,598	0,039
(b)	0,902	0,072

14-7 Uma solução $8,50 \times 10^{-5}$ M da espécie A, medida em célula de 1,00 cm, apresentou absorbâncias de 0,129 e 0,764 em 475 e 700 nm, respectivamente. Uma solução $4,65 \times 10^{-5}$ M da espécie B apresentou absorbâncias de 0,567 e 0,083 nas mesmas circunstâncias. Calcule as concentrações de A e B em soluções que forneceram os seguintes valores de absorbância em célula de 1,25 cm: (a) 0,502 em 475 nm e 0,912 em 700 nm; (b) 0,675 em 475 nm e 0,696 em 700 nm.

14-8 O indicador ácido-base HIn sofre a seguinte reação em solução aquosa diluída:

$$\underset{\text{cor 1}}{HIn} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{cor 2}}{In^-}$$

Os dados de absorbância a seguir foram obtidos de uma solução $5,00 \times 10^{-4}$ M de HIn em NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. As medidas foram feitas em comprimentos de onda de 485 e 625 nm em células de 1,00 cm.

NaOH 0,1 M	$A_{485} = 0,052$	$A_{625} = 0,823$
HCl 0,1 M	$A_{485} = 0,454$	$A_{625} = 0,176$

Na solução de NaOH, essencialmente todo o indicador está presente como In^-; na solução ácida, ele está essencialmente todo na forma de HIn.

(a) Calcule as absortividades molares para In^- e HIn em 485 e 625 nm.

(b) Calcule a constante de dissociação ácida do indicador se uma solução tampão de pH = 5,00 contendo uma pequena quantidade do indicador apresenta absorbância de 0,472 em 485 nm e 0,351 em 625 nm (células de 1,00 cm).

(c) Qual é o pH de uma solução contendo uma pequena quantidade do indicador que apresenta absorbância 0,530 em 485 nm e 0,216 em 635 nm (células de 1,00 cm)?

(d) Uma alíquota de 25,00 mL de uma solução de um ácido orgânico fraco purificado HX exigiu exatamente 24,20 mL de solução-padrão de base forte para atingir o ponto final com fenolftaleína. Quando exatamente 12,10 mL da base foram adicionados a uma segunda alíquota de 25,00 mL do ácido, contendo uma pequena quantidade do indicador mencionado, a absorbância encontrada foi 0,306 em 485 nm e 0,555 em 625 nm (células de 1,00 cm). Calcule o pH da solução e K_a para o ácido fraco.

(e) Qual seria a absorbância de uma solução $2,00 \times 10^{-4}$ M do indicador em 485 e 625 nm (células de 1,25 cm) tamponada em pH = 6,000?

14-9 O erro absoluto de transmitância de um dado fotômetro é 0,005 e é independente da magnitude de T. Calcule o erro percentual relativo em concentração causado por esta fonte quando

(a) $A = 0,585$ (c) $A = 1,800$ (e) $T = 99,25\%$

(b) $T = 49,6\%$ (d) $T = 0,0592$ (f) $A = 0,0055$

14-10 Existem máximos em 470 nm no espectro do complexo bismuto(III)/tiouréia e em 265 nm no espectro do complexo bismuto(III)/EDTA. Preveja a forma da curva para a titulação fotométrica de:

(a) bismuto(III) com tiouréia (tu) em 470 nm.

(b) bismuto(III) com EDTA (H_2Y^{2-}) em 265 nm.

(c) o complexo bismuto(III)/tiouréia com EDTA em 470 nm. Reação:

$$Bi(tu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6tu + 2H^+$$

(d) a reação em (c) em 265 nm.

14-11 Sabendo-se que:

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \qquad K_f = 1,0 \times 10^{25}$$
$$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CuY^{2-} \qquad K_f = 6,3 \times 10^{18}$$

e a informação suplementar que, dentre os vários reagentes e produtos, apenas CuY^{2-} absorve em 750 nm, descreva como Cu(II) poderia ser usado como indicador para a titulação fotométrica de Fe(III) com H_2Y^{2-}. Reação: $Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow FeY^- + 2H^+$

14-12 O quelato CuA_2^{2-} apresenta um máximo de absorção em 480 nm. Quando o agente quelante está presente em excesso de, pelo menos, dez vezes, a absorbância depende apenas da concentração analítica de Cu(II) e obedece à lei de Beer em um intervalo extenso. Uma solução na qual a concentração analítica de Cu^{2+} é $2,30 \times 10^{-4}$ M e para A^{2-} é $8,60 \times 10^{-3}$ M tem absorbância de 0,690 medida em célula de 1,00 cm em 480 nm. Uma solução que tem concentração analítica de Cu^{2+} e A^{2-} de $2,30 \times 10^{-4}$ M e $5,00 \times 10^{-4}$ M, respectivamente, tem absorbância de 0,540 medida nas mesmas condições. Use essa informação para calcular a constante de formação K_f para o processo

$$Cu^{2+} + 2A^{2-} \rightleftharpoons CuA_2^{2-}$$

14-13 A mistura do agente quelante B com Ni(II) dá origem à formação de soluções de NiB_2^{2+} fortemente coloridas, que obedecem à lei de Beer em um intervalo extenso. Uma vez que a concentração do agente quelante exceda a de Ni(II) por um fator de 5 (ou mais), o cátion existe, dentro dos limites de observação, inteiramente na forma do complexo. Use os dados anexos para avaliar a constante de formação K_f para o processo

$$Ni^{2+} + 2B \rightleftharpoons NiB_2^{2+}$$

Concentração Analítica, M		
Ni^{2+}	B	Absorbância, A, 395 nm (células de 1,00 cm)
$2,50 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-4}$	0,765
$2,50 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$	0,360

Capítulo 15

Espectrometria de Luminescência Molecular

Três tipos de métodos ópticos relacionados entre si são abordados neste capítulo, a saber: fluorescência molecular, fosforescência e quimiluminescência. Em todos eles, moléculas do analito são excitadas para resultar em uma espécie cujo espectro de emissão fornece informação para análise qualitativa ou quantitativa. Esses procedimentos são conhecidos coletivamente como métodos de luminescência molecular.

A fluorescência e a fosforescência são similares, no tocante em que a excitação é feita por absorção de fótons. Conseqüentemente, os dois fenômenos são freqüentemente mencionados pelo termo mais genérico fotoluminescência. Como será mostrado a seguir, a fluorescência difere da fosforescência pelo fato de que as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem uma mudança de spin eletrônico. Conseqüentemente, a fluorescência apresenta tempo de vida curto, com a luminescência cessando quase imediatamente ($< 10^{-5}$ s). Em contraste, uma mudança no spin eletrônico acompanha a emissão por fosforescência, o que faz com que a radiação se mantenha por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação – freqüentemente vários segundos ou ainda mais. Na maior parte dos casos, a emissão de fotoluminescência, seja fluorescência ou fosforescência, tem comprimento de onda maior que a radiação usada para a sua excitação.

A quimiluminescência está baseada no espectro de emissão de uma espécie excitada que é formada no decorrer de uma reação química. Em algumas circunstâncias, a espécie excitada é o produto de uma reação entre o analito e um reagente apropriado (normalmente um oxidante forte, como ozônio ou peróxido de hidrogênio); o resultado é um espectro característico do produto de oxidação do analito ou do reagente, em vez daquele do próprio analito. Em outras circunstâncias, o analito não está diretamente envolvido na reação de quimiluminescência; o efeito de inibição ou catalítico do analito sobre uma reação quimiluminescente serve como parâmetro analítico.

A medida da intensidade de fotoluminescência ou quimiluminescência permite a determinação quantitativa de uma variedade de espécies orgânicas e inorgânicas importantes a níveis de traço. Atualmente, o número de métodos fluorimétricos é significantemente maior que o número de aplicações de procedimentos de fosforescência e quimiluminescência.

Um dos aspectos mais atraentes dos métodos de luminescência é a sua sensibilidade intrínseca, com limites de detecção freqüentemente de uma a três ordens de grandeza menores que os encontrados em espectroscopia de absorção. Os limites de detecção típicos estão na faixa de partes por bilhão.

Outra vantagem dos métodos fotoluminescentes é a sua extensa faixa de concentração linear, que, com freqüência, é significativamente maior que as encontradas em métodos de absorção. Devido à sua alta sensibilidade, os métodos de luminescência quantitativos estão sujeitos a efeitos de interferência sérios das matrizes das amostras. Por essa razão, as medições de luminescência são freqüentemente combinadas com técnicas esplêndidas de separação da cromatografia e da eletroforese. Detectores de fluorescência são valiosos como detectores para cromatografia líquida (Capítulo 28) e eletroforese capilar (Capítulo 30) devido à sua sensibilidade incomum.

Geralmente os métodos de luminescência apresentam aplicação menos ampla para análise quantitativa que os métodos de absorção, porque um número muito maior de espécies absorve radiação ultravioleta/visível do que exibe fotoluminescência sob absorção de radiação nessa região do espectro.[1]

15A TEORIA DA FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA

A fluorescência ocorre em sistemas químicos gasosos, líquidos e sólidos simples, bem como em sistemas complexos. A espécie mais simples de fluorescência é aquela apresenta por vapores atômicos diluídos, descrita no Capítulo 9. Por exemplo, os elétrons 3*s* de átomos de vapor de sódio podem ser excitados ao estado 3*p* por absorção de radiação de comprimentos de onda de 5.896 e 5.890 Å. Após 10^{-5} a 10^{-8} s, os elétrons voltam ao estado fundamental e, ao fazer isso, emitem radiação dos mesmos dois comprimentos de onda em todas as direções. Esse tipo de fluorescência, em que a radiação absorvida é reemitida sem mudança de freqüência, é conhecida como *radiação de ressonância* ou *fluorescência de ressonância*.

Muitas espécies moleculares também exibem fluorescência de ressonância. Muito mais freqüentemente, no entanto, as bandas de fluorescência molecular (ou fosforescência) são encontradas centradas em comprimentos de onda que são maiores que a linha de ressonância. Esse deslocamento para comprimentos de onda maiores é denominado *deslocamento Stokes*.

15A-1 Estados Excitados que Produzem Fluorescência e Fosforescência

As características dos espectros de fluorescência e fosforescência podem ser racionalizadas pelas considerações simples de orbitais moleculares descritas na Seção 14B-1. No entanto, um entendimento da diferença entre os dois fenômenos fotoluminescentes requer uma revisão sobre *spin eletrônico* e estados *excitados singletes/tripletes*.

Spin Eletrônico

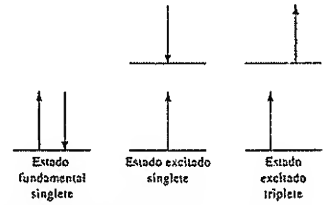
O princípio de exclusão de Pauli diz que quaisquer dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos valores dos quatro números quânticos. Essa restrição exige que não mais de dois elétrons possam ocupar um orbital e, mais ainda, os dois devem ter estados de spin opostos. Nessa circunstância, diz-se que os spins estão emparelhados. Assim, a maioria das moléculas não apresenta campo magnético intrínseco sendo denominada *diamagnética*, isto é, não é atraída nem repelida por campos magnéticos estáticos. Em contraste, os radicais livres, que contêm elétrons desemparelhados, têm momento magnético e conseqüentemente são atraídos por um campo magnético; radicais livres são, então, *paramagnéticos*.

[1] Para discussão suplementar sobre teoria e aplicações de fluorescência, fosforescência e luminescência, veja *Molecular Luminescence Spectroscopy*, S. Schulman, Ed. New York: Wiley, Part 1, 1985; Part 2, 1988, Part 3, 1993; E. L. Wehry, in *Physical Methods of Chemistry*, 2nd ed., Volume VIII, Chapter 3, B. W. Rossiter and R. C. Baetzold, Eds. New York: Wiley, 1993; J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 1983; G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990.

Estados Excitados Singlete/Triplete

Um estado *eletrônico* molecular no qual todos os spins eletrônicos estão emparelhados é chamado estado *singlete* e nenhuma separação de níveis de energia ocorre quando a molécula é exposta a um campo magnético. O estado fundamental para um radical livre, por outro lado, é um estado *dublete*, porque o elétron isolado pode ter duas orientações em um campo magnético, o que dá energias diferentes ao sistema.

Quando um elétron de um par em uma molécula é excitado a um nível mais alto de energia, forma-se um estado singlete ou um *triplete*. No estado excitado singlete, o spin do elétron promovido ainda está emparelhado com o elétron no estado fundamental; no estado triplete, entretanto, os spins dos dois elétrons ficaram desemparelhados e são, desta forma, paralelos. Esses estados podem ser representados como se segue, com as setas representando as direções de spin:



A nomenclatura singlete, dublete e triplete vem de considerações espectroscópicas de *multiplicidade*, com as quais não precisamos nos preocupar aqui. Observe que o estado excitado triplete tem energia menor que o estado singlete correspondente.

As propriedades de uma molécula no estado excitado triplete diferem muito daquelas do estado excitado singlete. Por exemplo, uma molécula é paramagnética no estado triplete e diamagnética no singlete. Mais importante é, no entanto, o fato que uma transição singlete/triplete (ou o oposto), que também envolve uma mudança de estado eletrônico, é um evento significativamente menos provável que a transição singlete/singlete correspondente. Como conseqüência, o tempo de vida médio de um estado excitado triplete pode variar de 10^{-4} a vários segundos, em comparação com o tempo de vida médio de 10^{-5} a 10^{-8} s para um estado excitado singlete. Mais ainda, a excitação induzida por radiação de uma molécula no estado fundamental a um estado excitado triplete tem pouca probabilidade de ocorrer e os picos de absorção decorrentes desse processo são ordens de magnitude menores que as transições singlete/singlete análogas. Veremos, no entanto, que um estado excitado triplete pode ser povoado a partir de um estado *excitado* singlete em certas moléculas; a conseqüência final desse processo é, freqüentemente, a fosforescência.

Diagrama de Níveis de Energia de Moléculas Fotoluminescentes

A Figura 15-1 mostra um diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula fotoluminescente típica. A linha horizontal grossa mais inferior representa a energia do estado fundamental da molécula, que é normalmente um estado singlete e é designa-

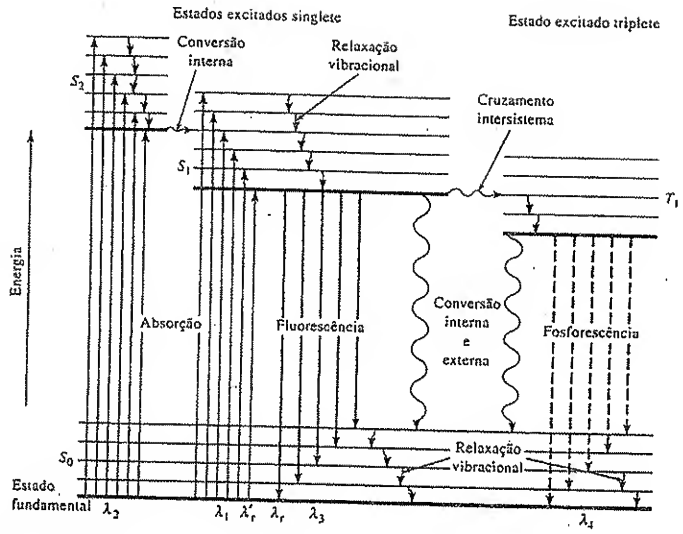


Figura 15-1 Diagrama parcial de energia de um sistema fotoluminescente.

do S_0. À temperatura ambiente, esse estado representa as energias de essencialmente todas as moléculas em uma solução.

As linhas grossas superiores são os níveis de energia para os estados fundamentais vibracionais de três estados eletrônicos excitados. As duas linhas à esquerda representam o primeiro (S_1) e segundo (S_2) estados eletrônicos excitados *singletes*. A da direita (T_1) representa a energia do primeiro estado eletrônico *triplete*. Como é normalmente o caso, a energia do primeiro estado excitado triplete é menor que a energia do estado singlete correspondente.

Numerosos níveis de energia vibracionais estão associados a cada um dos quatro estados eletrônicos, conforme sugerido pelas linhas horizontais mais finas.

Conforme mostrado na Figura 15-1, a excitação dessa molécula pode ser conseguida pela absorção de duas bandas de radiação, uma centrada no comprimento de onda λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) e a segunda no comprimento de onda menor λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$). Observe que o processo de excitação resulta na conversão da molécula em qualquer dos estados excitados vibracionais. Note ainda que a excitação direta ao estado triplete não está mostrada porque essa transição não ocorre de modo significativo, uma vez que esse processo envolve mudança de multiplicidade, um evento que, conforme mencionamos, tem probabilidade de ocorrência baixa (uma transição de baixa probabilidade desse tipo é chamada *proibida*).

15A-2 Velocidades de Absorção e Emissão

A velocidade com a qual um fóton é absorvido é altíssima; o processo requer de 10^{-14} a 10^{-15} s. A emissão de fluorescência, por outro lado, ocorre a uma velocidade significantemente menor. Aqui, o tempo de vida do estado excitado está inversamente relacionado à absortividade molar do pico de absorção correspondente ao processo de excitação. Assim, para absortividades molares no intervalo de 10^3 a 10^5, os tempos de vida dos estados excitados são de 10^{-7} a 10^{-9} s. Em sistemas fracamente absorventes, nos quais a probabilidade do processo de transição é menor, os tempos de vida podem ser longos como 10^{-4} a 10^{-5} s. Conforme notamos, a velocidade média de uma transição de triplete para singlete é menor que a de uma transição de singlete para singlete correspondente. Assim, a emissão de fosforescência requer tempos na faixa de 10^{-1} a 10 s ou mais.

15A-3 Processos de Desativação

Uma molécula excitada pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas mecanísticas. Conforme mostrado pelas flechas retas verticais na Figura 15-1, duas destas etapas, fluorescência e fosforescência, envolvem a emissão de um fóton de radiação. As outras etapas de desativação, indicadas por flechas sinuosas, são processos não-radiativos. A trajetória favorecida para o estado fundamental é aquela que minimiza o tempo de vida do estado excitado. Assim, se a desativação por fluorescência é rápida em relação aos processos sem radiação, tal emissão é observada. Por outro lado, se uma trajetória não-radiativa tem uma constante de velocidade mais favorável, ou não há fluorescência ou é pouco intensa.

A fotoluminescência está limitada a um número relativamente pequeno de sistemas que incorporam características estruturais e ambientais que provocam uma desaceleração dos processos de relaxação ou desativação não-radiativos a tal ponto que a emissão pode competir cineticamente. O conhecimento a respeito dos processos de emissão é completo o suficiente para permitir que considerações quantitativas das suas velocidades sejam feitas. No entanto, a compreensão dos outros caminhos de desativação é, na melhor das hipóteses, rudimentar; para esses processos, apenas regras qualitativas ou especulações sobre velocidades e mecanismos podem ser propostos. Apesar disso, a interpretação da fotoluminescência necessita considerações destas outras rotas.

Relaxação Vibracional

Conforme mostrado na Figura 15-1, uma molécula pode ser levada a qualquer um de vários níveis vibracionais durante o processo de excitação eletrônica. Em solução, no entanto, a energia vibracional em excesso é perdida imediatamente, como conseqüência de colisões entre as moléculas da espécie excitada e as do solvente; o resultado é uma transferência de energia e um aumento minúsculo da temperatura do solvente. Esse processo de relaxação é tão eficiente que o tempo de vida médio de uma molécula excitada *vibracionalmente* é 10^{-12} s ou menos, um período significantemente menor que o tempo de vida médio de um estado excitado *eletronicamente*. Como conseqüência, a fluorescência de uma solução, quando ocorre, envolve uma transição *a partir do nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado*. Vários picos proximamente espaçados são produzidos, no entanto, uma vez que a molécula pode retornar para *qualquer um dos níveis vibracionais do estado fundamental* (Figura 15-1), de onde ela cairá rapidamente ao nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental por relaxação vibracional subseqüente.

Uma conseqüência da eficiência da relaxação vibracional é que a banda de fluorescência para uma dada transição eletrônica está deslocada para freqüências mais baixas ou comprimentos de onda maiores em relação à banda de absorção (deslocamento Stokes); a superposição ocorre para o pico de ressonância envolvendo transições entre o nível vibracional mais baixo do estado fundamental e o nível correspondente de um estado excitado. Na Figura 15-1, o comprimento de onda da radiação absorvida que produz o pico de ressonância λ_r é designado λ'_r.

Conversão Interna

O termo *conversão interna* descreve processos intermoleculares pelos quais uma molécula passa para um estado *eletrônico* de energia menor sem emissão de radiação. Esses processos não são bem-definidos nem bem-compreendidos, mas é evidente que são altamente eficientes, porque relativamente poucos compostos exibem fluorescência.

A conversão interna parece ser particularmente eficiente quando dois níveis eletrônicos de energia estão próximos o suficiente para que haja uma superposição de níveis de energia vibracionais. Essa situação está representada para os dois estados excitados singletes na Figura 15-1. Nas superposições mostradas, as energias potenciais dos dois estados excitados são idênticas; essa igualdade aparentemente permite uma transição eficiente. A conversão interna através de níveis vibracionais superpostos é geralmente mais provável que a perda de energia por fluorescência a partir de um estado excitado mais alto. Assim, referindo-nos ainda à Figura 15-1, a excitação pela banda de radiação designada λ_2 normalmente produz uma banda de fluorescência centrada em λ_3, excluindo uma banda que poderia resultar de uma transição entre S_2 e S_0. Aqui, a molécula excitada passa do estado eletrônico mais alto ao nível de energia vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado inferior por meio de uma série de relaxações vibracionais, uma conversão interna e depois relaxações subseqüentes. Nessas circunstâncias, a fluorescência ocorre *somente* em λ_3, não importando qual radiação de comprimento de onda λ_1 ou λ_2 foi a responsável pela excitação. O quinino fornece um exemplo clássico desse tipo de comportamento (ver Problema 15-11); essa substância de ocorrência natural tem duas bandas de excitação analiticamente úteis, uma centrada em 250 nm e a outra em 350 nm. Independentemente de qual comprimento de onda seja usado para excitar a molécula, o comprimento de onda de máxima emissão é 450 nm (Figura 15-2).

Os mecanismos do processo de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ mostrado na Figura 15-1 não são bem compreendidos. Os níveis vibracionais do estado fundamental podem se superpor aos do primeiro estado eletrônico excitado; nessas circunstâncias, a desativação ocorrerá rapidamente pelo mecanismo que acabamos de descrever. Essa situação prevalece em compostos alifáticos, por exemplo, e explica o fato de que essas espécies quase nunca fluorescem; nessa classe de compostos, a desativação por transferência de energia através de níveis vibracionais superpostos ocorre tão rapidamente que a fluorescência não tem tempo de acontecer.

A conversão interna pode ainda resultar no fenômeno da *pré-dissociação*. Aqui, a molécula vai de um nível eletrônico superior para um nível vibracional superior de um estado eletrônico mais baixo, no qual a energia vibracional é grande o suficiente para causar ruptura de uma ligação. Em uma molécula grande, há uma probabilidade apreciável da existência de ligações com força menor que a energia de excitação eletrônica dos cromóforos. A ruptura dessas ligações pode ocorrer como conseqüência da absorção pelo cromóforo, seguida por conversão interna da energia eletrônica para a energia vibracional associada à ligação fraca.

A pré-dissociação deve ser diferenciada da *dissociação*, na qual a energia absorvida excita um cromóforo diretamente a um nível vibracional alto o suficiente para causar uma ruptura da ligação cromofórica; a conversão interna não está envolvida. Os processos de dissociação também competem com o processo de fluorescência.

Conversão Externa

A desativação de um estado eletrônico excitado pode envolver interação e transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou outros solutos. Esses processos são chamados coletivamente *conversão externa*, ou *supressão (ou extinção) por colisão* (*collisional quenching*, em inglês). A evidência para a conversão externa inclui o efeito marcante exercido pelo solvente sobre a intensidade de fluorescência; mais ainda, condições que tendem a reduzir o número de colisões entre partículas (baixa temperatura e alta viscosidade) geralmente aumentam a fluorescência. Os detalhes dos processos de conversão externa não são bem-compreendidos.

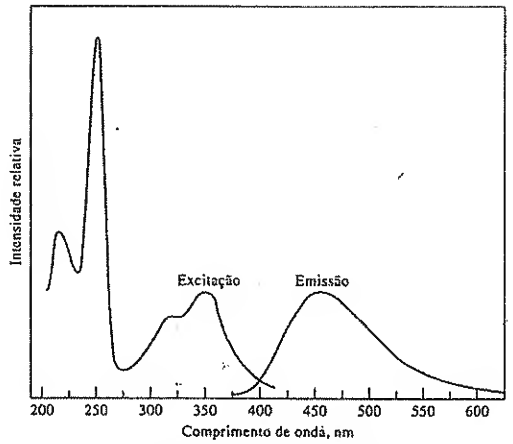


Figura 15-2 Espectros de excitação e emissão de fluorescência de uma solução de quinino.

As transições não-radiativas para o estado fundamental a partir dos estados excitados singlete e triplete mais baixos (Figura 15-1) provavelmente envolvem conversões externas e internas.

Cruzamento Intersistema

O *cruzamento intersistema* é um processo no qual o spin de um elétron excitado é invertido resultando uma mudança na multiplicidade da molécula. Do mesmo modo que na conversão interna, a probabilidade dessa transição é aumentada se os níveis vibracionais dos dois estados se interpenetram. A transição singlete/triplete mostrada na Figura 15-1 é um exemplo: o estado vibracional inferior do singlete se superpõe a um dos níveis vibracionais superiores do triplete e uma mudança no estado do spin é mais provável.

O cruzamento intersistema é mais comum em moléculas que contêm átomos pesados, como iodo ou bromo (*efeito do átomo pesado*). As interações spin-órbita se tornam maiores na presença de tais átomos e, assim, uma mudança de spin é mais favorável. A presença de espécies paramagnéticas, tal como oxigênio molecular, na solução também facilita o cruzamento intersistema e um conseqüente decréscimo na fluorescência.

Fosforescência

A desativação de estados eletrônicos excitados pode também envolver a fosforescência. Depois do cruzamento intersistema para um estado triplete, uma desativação subseqüente pode ocorrer, seja por conversão interna ou externa, seja por fosforescência. Uma transição triplete → singlete é muito menos provável que uma conversão singlete/singlete; assim, como já foi mencionado, o tempo de vida médio do estado excitado triplete em relação à emissão varia de 10^{-4} a 10 s ou mais. Então, a emissão a partir de tal transição pode persistir por algum tempo após a irradiação ter sido interrompida.

As conversões externa e interna competem de modo tão bem-sucedido com a fosforescência que esse tipo de emissão é normalmente observado apenas a baixas temperaturas, em meios altamente viscosos, ou em moléculas que estão adsorvidas em superfícies sólidas.

15A-4 Variáveis que Afetam a Fluorescência e a Fosforescência

A estrutura molecular, assim como o ambiente químico, influenciam a ocorrência ou não da luminescência de uma molécula; esses fatores também determinam a intensidade da emissão, quando esta ocorre. Os efeitos de algumas dessas variáveis serão considerados brevemente nesta seção.

Rendimento Quântico

O *rendimento quântico*, ou *eficiência quântica*, para fluorescência ou fosforescência é simplesmente a razão do número de moléculas que luminescem pelo número total de moléculas excitadas. Para uma molécula altamente fluorescente, como fluoresceína, a eficiência quântica em algumas condições se aproxima da unidade. Espécies químicas que não fluorescem apreciavelmente têm eficiências quânticas que se aproximam de zero.

A Figura 15-1 e a nossa discussão, sobre os processos de desativação sugerem que o rendimento quântico de fluorescência ϕ de um composto é determinado pelas constantes de velocidades relativas k_x dos processos pelos quais o estado excitado singlete mais baixo é desativado – a saber, fluorescência (k_f), cruzamento intersistema (k_i), conversão externa (k_{ce}), conversão interna (k_{ci}), pré-dissociação (k_{pd}) e dissociação (k_d). Podemos expressar essas relações pela equação

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ce} + k_{ci} + k_{pd} + k_d} \qquad (15\text{-}1)$$

onde os termos k são as constantes de velocidades respectivas para os vários processos mencionados acima.

A Equação 15-1 permite uma interpretação qualitativa de muitos dos fatores estruturais e ambientais que influenciam a intensidade da fluorescência. As variáveis que conduzem a valores altos da constante de velocidade de fluorescência k_f e valores baixos para os outros termos em k aumentam a fluorescência. A magnitude de k_f, a constante de velocidade de pré-dissociação k_{pd} e a constante de velocidade de dissociação k_d são dependentes principalmente da estrutura química; as constantes restantes são fortemente influenciadas pelo ambiente e em menor grau pela estrutura.

Tipos de Transições na Fluorescência

É importante observar que a fluorescência dificilmente resulta da absorção de radiação ultravioleta de comprimentos de onda menores que 250 nm, porque tal radiação é suficientemente energética para causar desativação dos estados excitados por pré-dissociação ou dissociação. Por exemplo, a radiação de 200 nm corresponde a aproximadamente 140 kcal/mol; a maior parte das moléculas orgânicas tem pelo menos algumas ligações que podem ser rompidas por energias dessa magnitude. Como conseqüência, a fluorescência devido a transições $\sigma^* \rightarrow \sigma$ dificilmente é observada; em vez disso, essa emissão fica restrita aos processos menos energéticos $\pi^* \rightarrow \pi$ e $\pi^* \rightarrow n$ (ver Figura 14-3 para observar as energias relativas associadas a essas transições).

Como já notamos, normalmente uma molécula excitada eletronicamente volta ao seu estado *excitado mais baixo* por uma série de relaxações vibracionais rápidas e conversões internas que não produzem emissão de radiação. Assim, a fluorescência comumente se origina de uma transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado para um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Para a maior parte dos compostos fluorescentes, então, a radiação é produzida por uma transição $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$, dependendo de qual das duas é a menos energética.

Eficiência Quântica e Tipo de Transição

Observa-se empiricamente que a fluorescência é mais comumente encontrada em compostos nos quais as transições de menor energia são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que em compostos nos quais a transição de menor energia é do tipo $n \rightarrow \pi^*$, isto é, a eficiência quântica é maior para transições $\pi^* \rightarrow \pi$.

A eficiência quântica maior associada ao processo $\pi \rightarrow \pi^*$ pode ser racionalizada de dois modos. Em primeiro lugar, a absortividade molar de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é normalmente 100 a 1.000 vezes maior que para um processo $n \rightarrow \pi^*$ e essa grandeza representa uma medida da probabilidade de transição em qualquer direção. Assim, o tempo de vida intrínseco associado a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é menor (10^{-7} a 10^{-9} s em comparação com 10^{-5} a 10^{-7} s para uma transição $n \rightarrow \pi^*$) e k_f na Equação 15-1 é maior.

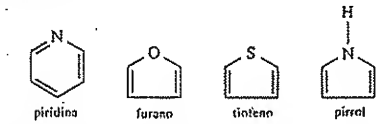
Considerações termodinâmicas sugerem que a velocidade de cruzamento intersistema k_i é menor para estados excitados $\pi \rightarrow \pi^*$ porque a diferença de energia entre os estados singlete e triplete é maior; isto é, mais energia é necessária para desemparelhar os elétrons do estado excitado π^*. Como conseqüência, a superposição dos níveis vibracionais do triplete com os do singlete é menor, bem como a probabilidade de um cruzamento intersistema.

Em resumo, a fluorescência está mais comumente associada a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ porque apresentam tempos de vida médios menores (k_f é maior) e porque os processos de desativação que competem com a fluorescência são de ocorrência menos provável.

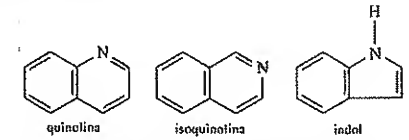
Fluorescência e Estrutura

A fluorescência mais intensa e mais útil é encontrada em compostos contendo grupos funcionais aromáticos com níveis de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de baixa energia. Compostos contendo estruturas alifáticas, alicíclicas carbonílicas ou estruturas de ligações duplas altamente conjugadas também podem apresentar fluorescência, mas em menor número se comparado ao dos sistemas aromáticos.

A maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não-substituídos fluoresce em solução e a eficiência quântica aumenta com o número de anéis e seu grau de condensação. Os heterocíclicos simples, como piridina, furano, tiofeno e pirrol,



não apresentam fluorescência; por outro lado, estruturas com anéis condensados apresentam. Acredita-se que, em compostos heterocíclicos nitrogenados, a transição eletrônica de nível mais baixo seja um processo $n \rightarrow \pi^*$ que rapidamente se converte em um estado triplete e previne a fluorescência. A condensação de anéis benzênicos a núcleos heterocíclicos, no entanto, resulta em um aumento da absortividade molar do pico de absorção. O tempo de vida de um estado excitado é menor em tais estruturas; a fluorescência é então observada em compostos como quinolina, isoquinolina e indol.



A substituição no anel benzênico causa deslocamentos nos comprimentos de onda dos máximos de absorção e mudanças correspondentes nos picos de fluorescência. Adicionalmente, a substituição afeta, com freqüência, a eficiência de fluorescência; alguns desses efeitos estão ilustrados nos dados para derivados do benzeno na Tabela 15-1.

TABELA 15-1 Efeito da Substituição na Fluorescência do Benzeno[a]

Composto	Fórmula	Comprimento de Onda da Fluorescência, nm	Intensidade Relativa da Fluorescência
Benzeno	C_6H_6	270-310	10
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	270-320	17
Propilbenzeno	$C_6H_5C_3H_7$	270-320	17
Fluorobenzeno	C_6H_5F	270-320	10
Clorobenzeno	C_6H_5Cl	275-345	7
Bromobenzeno	C_6H_5Br	290-380	5
Iodobenzeno	C_6H_5I	–	0
Fenol	C_6H_5OH	285-365	18
Íon fenolato	$C_6H_5O^-$	310-400	10
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	285-345	20
Anilina	$C_6H_5NH_2$	310-405	20
Íon anilínio	$C_6H_5NH_3^+$	–	0
Ácido benzóico	C_6H_5COOH	310-390	3
Benzonitrila	C_6H_5CN	280-360	20
Nitrobenzeno	$C_6H_5NO_2$	–	0

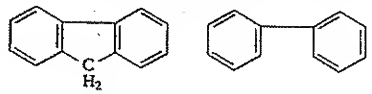
[a]Em solução etanólica.

A influência de substituição por halogênios é notável: o decréscimo na fluorescência ao se aumentar o número atômico do halogênio é atribuído em parte ao efeito de átomo pesado, que aumenta a probabilidade de cruzamento intersistema para o estado tripleto. Acredita-se que a pré-dissociação tenha um papel importante em iodobenzeno e nitroderivados também; esses compostos têm ligações de fácil ruptura que podem absorver a energia de excitação em seguida à conversão interna.

A substituição de um grupo carboxílico ou carbonílico em um anel aromático geralmente inibe a fluorescência. Nesses compostos, a energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ é menor que na transição $\pi \rightarrow \pi^*$; como já mencionamos anteriormente, o rendimento de fluorescência do primeiro tipo de sistema é normalmente baixo.

Efeito da Rigidez Estrutural

Sabe-se empiricamente que a fluorescência é favorecida em moléculas que possuem estruturas rígidas. Por exemplo, as eficiências quânticas de fluoreno e difenil são aproximadamente 1,0 e 0,2, respectivamente, em condições de medida semelhantes. A diferença de comportamento parece ser principalmente

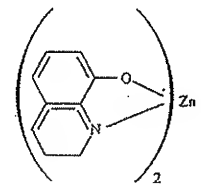


fluoreno

difenil

um resultado do aumento da rigidez causado pelo grupo metileno no fluoreno. Muitos exemplos similares podem ser citados.

A influência da rigidez tem sido também lembrada para explicar o aumento na fluorescência de determinados agentes quelantes orgânicos quando eles estão complexados com um íon metálico. Por exemplo, a intensidade de fluorescência da 8-hidroxiquinolina é muito menor que a do complexo de zinco:



A falta de rigidez em uma molécula causa, provavelmente, um aumento na constante de conversão interna (k_{ci} na Equação 15-1) e um conseqüente aumento na facilidade de desativação não-radiativa. Uma parte de uma molécula não-rígida pode executar vibrações de freqüência baixa em relação às outras partes; esses movimentos indubitavelmente explicam alguma perda de energia.

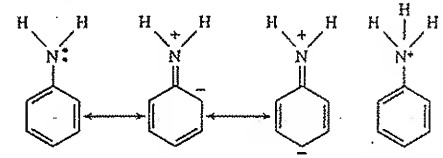
Efeitos do Solvente e da Temperatura

A eficiência quântica de fluorescência, na maioria das moléculas, decresce com o aumento na temperatura, porque um aumento na freqüência das colisões em temperaturas elevadas aumenta a probabilidade de desativação por conversão externa. Um decréscimo na viscosidade do solvente também aumenta a facilidade de conversão externa e leva ao mesmo resultado.

A fluorescência de uma molécula é diminuída por solventes contendo átomos pesados ou outros solutos com tais átomos em suas estruturas; o tetrabrometo de carbono e iodeto de etila são exemplos. O efeito é semelhante ao que ocorre quando compostos fluorescentes são substituídos com átomos pesados; interações spin-órbita causam um aumento na velocidade da formação de tripleto e um correspondente decréscimo na fluorescência. Compostos contendo átomos pesados são freqüentemente incorporados em solventes quando deseja-se uma maior fosforescência.

Efeito do pH na Fluorescência

A fluorescência de um composto aromático com substituintes ácidos ou básicos no anel é normalmente dependente do pH. Tanto o comprimento de onda como a intensidade de emissão possivelmente serão diferentes para as formas ionizada e não-ionizada do composto. Os dados para fenol e anilina mostrados na Tabela 15-1 ilustram esse efeito. As mudanças na emissão de compostos desse tipo surgem do número diferente de espécies ressonantes associadas às formas básica e ácida das moléculas. Por exemplo, a anilina tem várias formas ressonantes, enquanto que o íon anilônio tem apenas uma, isto é,



formas ressonantes da anilina íon anilínio

As formas ressonantes adicionais tornam o primeiro estado excitado mais estável; conseqüência é a fluorescência na região ultravioleta.

A fluorescência de certos compostos em função do pH tem sido utilizada para a detecção de pontos finais em titulações ácido/base. Por exemplo, a fluorescência da forma fenólica do ácido 1-naftol-4-sulfônico não é detectável visualmente, uma vez que ocorre na região ultravioleta. Quando o composto é convertido ao íon fenolato por adição de base, no entanto, o pico de emissão se desloca para comprimentos de onda no visível, onde ele pode facilmente ser visto. É interessante que essa variação ocorre em um pH que é diferente do que seria previsto a partir da constante de dissociação ácida do composto. A explicação para essa discrepância é que a constante de dissociação ácida da molécula *excitada* é diferente daquela da mesma espécie no estado fundamental. Variações nas constantes de dissociação básica ou ácida com a excitação são comuns e são ocasionalmente grandes, da ordem de quatro ou cinco ordens de magnitude.

Essas observações sugerem que procedimentos analíticos baseados na fluorescência freqüentemente requerem um controle rigoroso do pH.

Efeito do Oxigênio Dissolvido

A presença de oxigênio dissolvido freqüentemente reduz a intensidade de fluorescência de uma solução. Esse efeito pode ser o resultado de uma oxidação da espécie fluorescente, induzida fotoquimicamente. Mais comumente, no entanto, a supressão acontece como conseqüência das propriedades paramagnéticas do oxigênio molecular, que promove cruzamento intersistema e conversão das moléculas excitadas ao estado tripleto. Outras espécies paramagnéticas também tendem a suprimir a fluorescência.

Efeito da Concentração na Intensidade de Fluorescência

A potência de emissão de fluorescência F é proporcional à potência radiante do feixe de excitação que é absorvido pelo sistema, isto é,

$$F = K'(P_0 - P) \qquad (15\text{-}2)$$

onde P_0 é a potência do feixe que incide na solução e P é a potência após atravessar uma distância b do meio. A constante K' depende da eficiência quântica do processo de fluorescência. Para relacionarmos F com a concentração da espécie fluorescente c, escrevemos a lei de Beer na forma

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\epsilon bc} \qquad (15\text{-}3)$$

onde ϵ é a absortividade molar das moléculas fluorescentes e ϵbc é a absorbância A. Substituindo a Equação 15-3 na Equação 15-2, obtemos

$$F = K'P_0(1 - 10^{-\epsilon bc}) \qquad (15\text{-}4)$$

O termo exponencial na Equação 15-4 pode ser expandido em série de Maclaurin:

$$F = K'P_0\left[2{,}303\epsilon bc - \frac{(2{,}303\epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2{,}303\epsilon bc)^3}{3!} \cdots\right] \qquad (15\text{-}5)$$

Uma vez que $2{,}303\ \epsilon bc = A < 0{,}05$, todos os termos subseqüentes entre parênteses são pequenos em relação ao primeiro; nestas condições, o erro relativo máximo causado por se desprezar estes termos, exceto o primeiro, é 0,13%. Assim, podemos escrever

$$F = 2{,}3\ K'\epsilon bcP_0 \qquad (15\text{-}6)$$

ou, com P_0 constante,

$$F = Kc \qquad (15\text{-}7)$$

Assim, um gráfico da potência de fluorescência de uma solução em função da concentração da espécie emissora deveria ser linear para concentrações baixas. Quando c se torna grande o suficiente para que a absorbância seja maior que 0,05, os termos de ordem maior na Equação 15-5 tornam-se importantes e a linearidade é perdida; F, então, situa-se abaixo de uma extrapolação da parte linear.

Dois outros fatores, também responsáveis por desvios negativos da linearidade em concentrações altas, são a *auto-supressão* e a *auto-absorção*. A primeira é resultado de colisões entre moléculas excitadas. Ocorre uma transferência de energia não-radiativa, talvez de modo semelhante à transferência para moléculas do solvente na conversão externa. Espera-se que a auto-supressão aumente com a concentração pela maior probabilidade da ocorrência de colisões.

A auto-absorção ocorre quando o comprimento de onda de emissão se superpõe a um pico de absorção; a fluorescência diminui à medida que a emissão atravessa a solução e é reabsorvida por outras moléculas fluorescentes.

Os efeitos desses fenômenos são tais que um gráfico de fluorescência em função de concentração pode exibir um máximo.

15A-5 Espectros de Excitação e Emissão

A Figura 15-3 mostra três tipos de espectros de fotoluminescência do fenantreno. Um espectro de *excitação* (*E* na figura) é obtido medindo-se a intensidade de luminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação é variado. Como a primeira etapa para se gerar emissão de fluorescência é a absorção de radiação para criar estados excitados, um espectro de excitação é essencialmente idêntico ao espectro de absorção registrado nas mesmas condições. Os espectros de fluorescência e fosforescência (*F* e *P*, respectivamente), por outro lado, envolvem excitação em um comprimento de onda fixo, enquanto se registra a intensidade de emissão em função do comprimento de onda.

Como apontamos anteriormente, a fotoluminescência normalmente ocorre em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda de excitação. Mais ainda, as bandas de fosforescência são encontradas geralmente em comprimentos de onda maiores que as bandas de fluorescência porque o estado triplete excitado tem, em muitos casos, energia menor que o estado singlete correspondente. De fato, a diferença de comprimentos de onda das duas bandas fornece uma medida conveniente da diferença de energia entre os estados triplete e singlete.

15B INSTRUMENTOS PARA A MEDIDA DE FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA

Os vários componentes dos instrumentos construídos para medir fotoluminescência são semelhantes aos encontrados em fotômetros e espectrofotômetros no ultravioleta/visível. A Figura 15-4

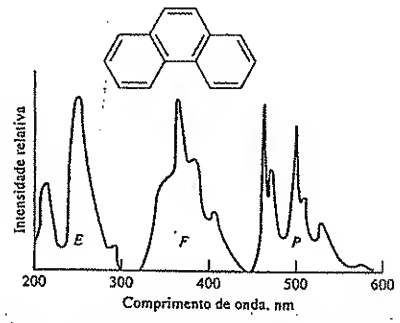


Figura 15-3 Espectros do fenantreno: *E*, excitação; *F*, fluorescência; *P*, fosforescência *(de W. R. Seitz, em* Treatise on Analytical Chemistry, *2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, p. 169. New York: Wiley, 1981. Reproduzido com permissão de John Wiley & Sons, Inc.)*

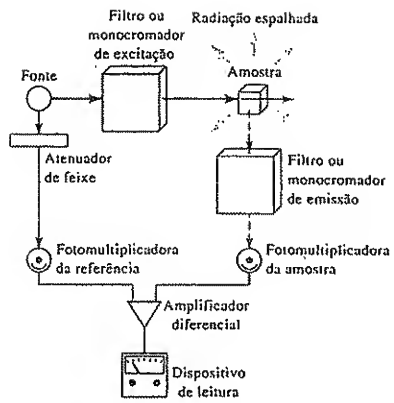


Figura 15-4 Componentes de um fluorímetro ou um espectrofluorímetro.

mostra uma configuração típica desses componentes em *fluorímeiros* e *espectrofluorímetros*. Quase todos os instrumentos de fluorescência usam óptica de feixe duplo, como mostrado, para compensar flutuações na potência da fonte. O feixe da amostra passa primeiramente por um filtro ou monocromador de excitação, que transmite radiação que irá excitar a fluorescência, mas exclui radiação de comprimento de onda da emissão de fluorescência. A fluorescência da amostra se propaga em todas as direções, mas é observada de modo mais conveniente em ângulo reto em relação ao feixe de excitação; em outros ângulos, o aumento do espalhamento pela solução e paredes da célula pode causar erros grandes na medida da intensidade. A radiação emitida chega a um fototransdutor após passar por um segundo filtro ou monocromador, que isola a fluorescência para a medida.

O feixe de referência passa por um atenuador, que reduz a sua potência para aproximadamente aquela da radiação de fluorescência (a redução de potência é normalmente de um fator de 100 ou mais). Os sinais das válvulas fotomultiplicadoras da referência e da amostra são enviados a um amplificador diferencial, cuja saída é apresentada em um medidor ou registrador. Alguns instrumentos de fluorescência são do tipo de nulo, sendo esta condição atingida por atenuadores ópticos ou elétricos. Os instrumentos mais novos usam um circuito analógico divisor ou aquisição digital de dados seguido por processamento dos dados, para se obter a razão da intensidade de emissão pela intensidade da fonte de excitação.

A sofisticação, as características de desempenho e os custos de fluorímetros e espectrofluorímetros diferem tão amplamente quanto os instrumentos correspondentes para medições de absorção. Fluorímetros são semelhantes a fotômetros de absorção, no sentido que são usados filtros para restringir os comprimentos de onda dos feixes de excitação e emissão. Os espectrofluorímetros são de dois tipos: o primeiro usa um filtro apropriado para limitar a radiação de excitação e um monocromador de rede ou prisma para produzir o espectro de fluorescência. Vários espectrofotômetros comerciais podem ser comprados com adaptadores que permitem o seu uso como espectrofluorímetros.

Os espectrofluorímetros autênticos são instrumentos especializados, equipados com dois monocromadores, um permite a variação do comprimento de onda de excitação e o outro permite a produção de um espectro de emissão de fluorescência. A Figura 15-5a mostra um espectro de excitação do antraceno, no qual a emissão de fluorescência foi medida em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação foi variado. Com correções apropriadas para a variação da intensidade de saída da fonte e resposta do detector em função do comprimento de onda, um espectro de excitação absoluto é obtido e ele se assemelha muito a um espectro de absorção.

A Figura 15-5b é o espectro de emissão de fluorescência do antraceno; aqui, o comprimento de onda de excitação foi mantido constante, enquanto se varreu o comprimento de onda de emissão. Esses dois espectros são aproximadamente imagens especulares um do outro porque as diferenças de energia vibracional dos estados fundamental e excitado são praticamente as mesmas (veja Figura 15-1).

A seletividade oferecida pelos espectrofluorímetros é de importância primordial em investigações de características eletrônicas e estruturais de moléculas e é valiosa para trabalhos analíticos qualitativos e quantitativos. Para medidas de concentração, no entanto, a informação fornecida por instrumentos mais simples é freqüentemente satisfatória. Realmente, fluorímetros relativamente baratos, projetados para resolver os problemas peculiares aos métodos de fluorescência, são freqüentemente tão es-

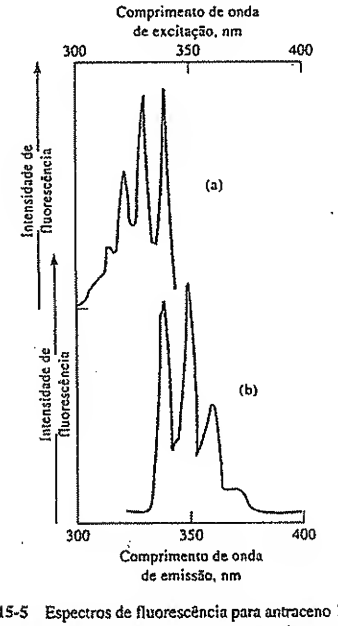


Figure 15-5 Espectros de fluorescência para antraceno 1 ppm em álcool: (a) espectro de excitação; (b) espectro de emissão.

pecíficos e seletivos como os espectrofotômetros de absorção modificados.

A discussão que se segue é, na sua maior parte, focalizada nos instrumentos simples para análise por fluorescência.

15B-1 Componentes de Fluorímetros e Espectrofluorímetros

Os componentes dos fluorímetros e espectrofluorímetros diferem apenas em detalhes daqueles dos fotômetros e espectrofotômetros; precisamos considerar apenas essas diferenças.

Fontes

Na maioria das aplicações, necessita-se uma fonte mais intensa que as lâmpadas de tungstênio ou hidrogênio usadas em medições de absorção. Realmente, como mostrado na Equação 15-6, a magnitude do sinal de saída e, portanto, a sensibilidade, é diretamente proporcional à potência da fonte P_0.

Lâmpadas. A fonte mais comum de fluorímetros de filtro é uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão equipada com janela de sílica fundida. Essa fonte fornece linhas úteis para excitar fluorescência em 254, 302, 313, 546, 578, 691 e 773 nm. As linhas individuais podem ser isoladas com filtros de absorção ou interferência apropriados. Uma vez que a fluorescência pode ser induzida na maioria dos compostos fluorescentes por uma variedade de comprimentos de onda, pelo menos uma das linhas do mercúrio é freqüentemente apropriada.

Para espectrofluorímetros, que requerem uma fonte de radiação contínua, uma lâmpada de arco de xenônio de alta pressão de 75 a 450 W é comumente usada. Tais lâmpadas necessitam uma fonte de alimentação grande, capaz de fornecer correntes contínuas de 5 a 20 A com 15 a 30 V. O espectro de uma lâmpada de arco de xenônio é um contínuo de aproximadamente 300 a 1.300 nm. O espectro aproxima-se do de um corpo negro (ver Figura 6-18). Em alguns instrumentos, um capacitor é descarregado através da lâmpada com freqüência constante para produzir *flashes* regularmente espaçados no tempo; desse modo, pulsos de alta intensidade são obtidos. Adicionalmente, as saídas dos transdutores são, então, sinais de ca, que podem ser facilmente amplificados e processados.

Lasers. Desde os anos 1970, vários tipos de *lasers* foram usados como fontes para medida de fotoluminescência. Os mais importantes são os *lasers* de corante sintonizáveis bombeados por *laser* de nitrogênio pulsado ou *laser* Nd:YAG.

A maioria dos espectrofluorímetros comerciais usa fontes de lâmpadas porque elas são menos caras e de uso menos problemático. As fontes de *laser*, no entanto, oferecem vantagens em várias circunstâncias: por exemplo, (1) quando as amostras são muito pequenas, como em cromatografia capilar e eletroforese capilar, nas quais a quantidade de amostra é de um microlitro ou menor; (2) em sensoreamento remoto, como na detecção de radicais hidroxila na atmosfera ou clorofila em cursos de água, na qual a natureza colimada dos feixes de *lasers* é fudamental, ou (3) quando uma excitação altamente monocromática é necessária para minimizar os efeitos de fluorescências interferentes.

Filtros e Monocromadores

Tanto filtros de absorção como de interferência têm sido usados em fluorímetros para seleção de comprimento de onda, tanto do feixe de excitação como para a radiação fluorescente resultante. A maior parte dos espectrofluorímetros está equipada com um e, às vezes, dois monocromadores de rede.

Transdutores

O sinal de luminescência típico é de intensidade baixa; assim, grandes ganhos de amplificação são necessários para a sua medida. As fotomultiplicadoras são os transdutores mais comuns em instrumentos sensíveis de fluorescência. Freqüentemente, são operadas no modo de contagem de fótons, para dar melhores relações sinal-ruído (ver página 170). A refrigeração dos transdutores é usada, às vezes, para melhorar as relações sinal-ruído. Detectores com arranjo de diodos e de transferência de carga foram também propostos para espectrofluorimetria.[2] Esse tipo de transdutor permite o registro rápido tanto de espectros de excitação como de emissão e é particularmente útil em cromatografia e eletroforese.

Células e Compartimentos de Células

Células cilíndricas ou retangulares fabricadas com vidro ou sílica são empregadas para medidas de fluorescência. Deve-se tomar cuidado ao projetar o compartimento da célula para reduzir a quantidade de radiação espalhada que chega ao detector. Normalmente, são introduzidos anteparos no compartimento com esse propósito. Mais ainda que nas medidas de absorção, é importante evitar impressões digitais nas células, porque a gordura da pele freqüentemente fluoresce.

15B-2 Projetos de Instrumentos

Fluorímetros

Os fotômetros de filtro fornecem uma maneira simples e de baixo custo para se realizar análises quantitativas por fluorescência. Conforme observado anteriormente, tanto filtros de interferência como de absorção são usados para limitar os comprimentos de onda das radiações de excitação e de emissão. Geralmente os fluorímetros são compactos, resistentes e fáceis de usar.

Na Figura 15-6, está esquematizado um fluorímetro de filtro típico que utiliza uma lâmpada de mercúrio e um par de fotomultiplicadoras como transdutores. O feixe da fonte é dividido próximo da mesma em um feixe de referência e um de amostra. O feixe de referência é atenuado por um disco perfurado de modo que a sua intensidade é aproximadamente a mesma da fluorescência. Ambos os feixes passam pelo filtro primário, com o feixe de referência sendo refletido para a fotomultiplicadora de referência. O feixe da amostra é focalizado na mesma por um par de lentes e causa a emissão de fluorescência. A radiação emitida passa por um segundo filtro e é focalizada na segunda fotomultiplicadora. As saídas elétricas dos dois transdutores seguem para um divisor analógico para calcular a razão das intensidades da amostra e da referência, que serve como variável analítica.

O instrumento descrito é representativo de uma dúzia ou mais de fluorímetros disponíveis comercialmente. Alguns deles são instrumentos mais simples, com feixe único. O custo de tais fluorímetros varia de algumas centenas de dólares até cerca de US$ 5.000.

Espectrofluorímetros

Vários fabricantes de instrumentos oferecem espectrofluorímetros capazes de fornecer espectros tanto de excitação como de emissão. O projeto óptico de um deles, que usa dois monocromadores de rede, é mostrado na Figura 15-7. A radiação do primeiro monocromador é dividida, uma parte indo para uma fotomultiplicadora de referência e outra para a amostra. A radiação fluorescente resultante, após dispersão por um segundo monocromador, é detectada por uma segunda fotomultiplicadora.

Um instrumento como o mostrado na Figura 15-7 fornece espectros perfeitamente satisfatórios para análise quantitativa. Os espectros de emissão obtidos, no entanto, não são necessariamente comparáveis com os de outros instrumentos, porque a saída depende não apenas da intensidade de fluorescência, mas também das características da lâmpada, do transdutor e dos monocromadores. Todas essas características do instrumento variam com o comprimento de onda e diferem de instrumento para instrumento. Foi desenvolvida uma série de métodos para se obter um espectro *corrigido*, que é o espectro de fluorescência verdadeiro, livre de efeitos instrumentais; muitos dos instrumentos mais modernos e sofisticados oferecem meios para se obter espectros corrigidos diretamente.[3]

Espectrofluorímetros Baseados em Arranjos de Transdutores

Durante as duas últimas décadas, foram descritos vários espectrofluorímetros utilizando arranjos de diodos e dispositivos de transferência de carga que permitem a obtenção de espectros de fluorescência em frações de segundo.[4] O princípio do mais sofisticado deles está mostrado na Figura 15-8a. Aqui, a célula da amostra é irradiada com um feixe de excitação que foi disperso ao longo do plano *xy* por um monocromador que foi girado de 90 graus em relação à fenda de saída. O transdutor é um dispositivo de acoplamento de carga bidimensional que enxerga a radiação de excitação dispersa no plano *xy* e a radiação dispersa do monocromador de emissão no plano *yz*. A Figura 15-8b mostra os espectros de excitação e emissão tradicionais para uma espécie molecular hipotética. A Figura 15-8c mostra o *espectro total de luminescência* para esse composto, que é uma projeção isométrica do espectro total de excitação e emissão do composto, obtido pelo arranjo mostrado na Figura 15-8a. Espectros totais desse tipo podem ser obtidos em poucos segundos ou menos e são usados principalmente para analisar misturas de espécies fluorescentes.

[2] Veja Y. Talmi, *Appl. Spectrosc.*, 1982, *36*, 1; P. M. Epperson, R. D. Jalkian, and M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 282.

[3] Para um resumo dos métodos de correção, veja N. Wotherspoon, G. K. Oster, and G. Oster, *Physical Methods of Chemistry*, A. Weissberger and B. R. Rossiter, Eds., Vol. 1, Part III B, p. 460-462 e p. 473-478. New York: Wiley-Interscience, 1972.

[4] Veja, por exemplo, Y. Talmi, D. C. Baker, J. R. Jadamec, and W. A. Saner, *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 936A; D. W. Johnson, J. B. Callis, and G. D. Christian, *Anal. Chem.*, 1977, *49*, 747A; P. M. Epperson, R. D. Jalkian, and M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 282.

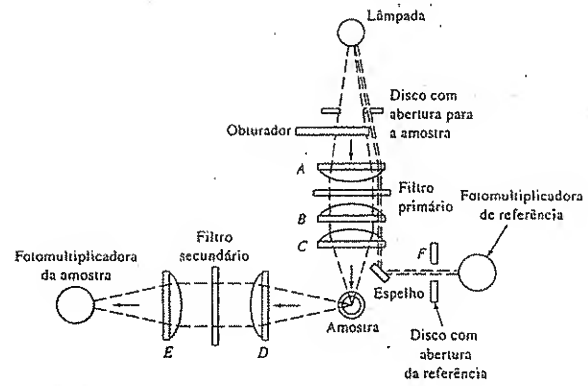


Figure 15-6 Um fluorímetro típico *(cortesia de Farrand Optical Co., Inc.)*

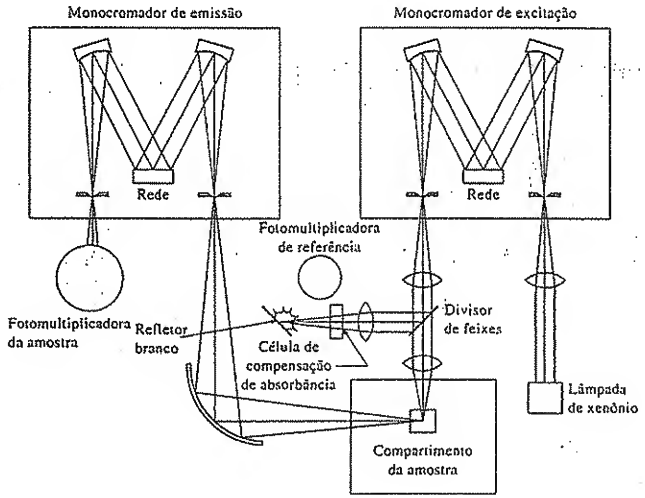


Figure 15-7 Um espectrofluorímetro *(cortesia de SLM Instruments, Inc., Urbana, IL)*

Sensores de Fluorescência de Fibra Óptica

Fibras ópticas têm sido usadas para demonstrar que várias análises de fluorescência podem ser feitas em locais distantes da fonte e do detector. Aqui, a radiação de um *laser* passa por uma fibra óptica e excita a fluorescência em soluções de amostras. A emissão fluorescente passa de volta pela mesma fibra e vai para um detector para a medida. A aplicabilidade desse tipo de dispositivo tem sido estendida a analitos não-fluorescentes com a fixa-

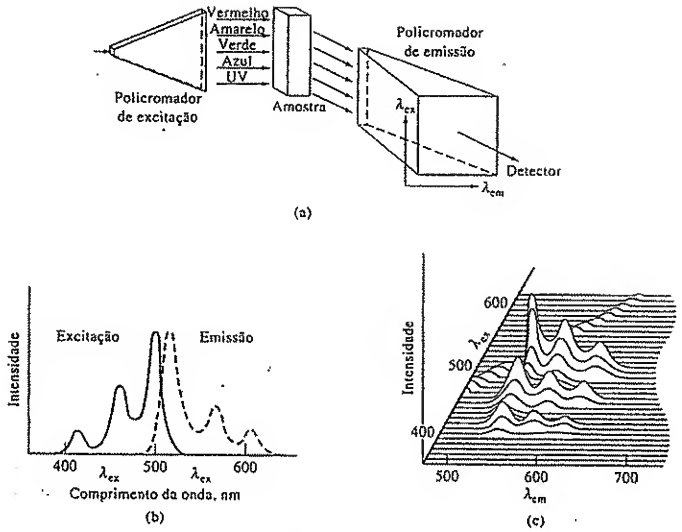


Figure 15-8 (a) Esquema de um sistema óptico para obtenção de um espectro total de luminescência com um dispositivo bidimensional de acoplamento de carga *(com permissão de G. W. Suter, A. J. Kallir, and U. P. Wild,* Chimia, *1983, 37, 413)* (b) Espectros de excitação e emissão de um composto hipotético. (c) Espectro total de luminescência do composto em b *(com permissão de D. W. Johnson, J. P. Callis, and G. C. Christian,* Anal. Chem., *1977, 49, 749A)*

ção de um indicador fluorescente na ponta da fibra.[5] Uma discussão sobre as propriedades de fibras ópticas e suas aplicações em instrumentação química pode ser encontrada na Seção 7G.

Fosforímetros

Os instrumentos que têm sido usados para estudar a fosforescência são similares em projeto aos fluorímetros e espectrofluorímetros já considerados, exceto que dois componentes adicionais são necessários.[6] O primeiro é um dispositivo que alternadamente irradia a amostra e, após um atraso no tempo apropriado, mede a intensidade de fosforescência. O atraso de tempo é necessário para se distinguir entre a emissão de fosforescência, de tempo de vida longo, e a emissão de fluorescência, de tempo de vida curto, ambas provenientes da mesma amostra. Tanto dispositivos mecânicos quanto eletrônicos são usados e muitos instrumentos comerciais de fluorescência têm acessórios para medida de fosforescência. Um exemplo de dispositivo mecânico é mostrado na Figura 15-9.

Normalmente, as medidas de fosforescência são feitas à temperatura do nitrogênio líquido, para evitar degradação da emissão por supressão por colisões. Assim, conforme mostrado na Figura 15-9, um frasco Dewar com janelas de quartzo é normalmente parte de um fosforímetro. À temperatura empregada, o analito existe como um soluto em um vidro ou solvente sólido. Um solvente comum para esse propósito é uma mistura de éter dietílico, pentano e etanol.

15B-3 Padronização de Instrumentos

Devido a variações na intensidade da fonte, sensibilidade do transdutor e outras variáveis instrumentais, é impossível se obter, em um determinado fluorímetro ou espectrofluorímetro, exatamente a mesma leitura para uma solução ou uma série de soluções dia após dia. Por esse motivo, é prática comum se calibrar o instrumento e ajustá-lo em um nível de sensibilidade reprodutível. A calibração é feita geralmente com uma solução-padrão de um fluoróforo estável. O reagente mais comum para esse propósito é uma solução-padrão de sulfato de quinino de concentração de aproximadamente 10^{-5} M. Ela é geralmente excitada por radiação em 350 nm e emite radiação de 450 nm. Outros compostos têm sido descritos para outras regiões de comprimento de onda.

A Perkin-Elmer Corporation oferece um conjunto de seis padrões de fluorescência dissolvidos em matriz de plástico, constituindo-se de blocos sólidos que podem ser usados indefinidamente sem necessidade de armazenamento especial. Com estes, o instrumento é facilmente calibrado na região de comprimento de onda a ser usada para a análise.

[5] Para uma discussão sobre sensores de fluorescência de fibra óptica, veja O. S. Wolfbeis, in *Molecular Luminescence Spectroscopy*, S. G. Schulman, Ed., Part 2, Chapter 3. New York: Wiley, 1988.

[6] Veja R. J. Hurtubise, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 669A; R. J. Hurtubise, *Phosphorimetry: Theory, Instrumentation, and Applications*, Chapter 3. New York: VCH Publishers, 1990.

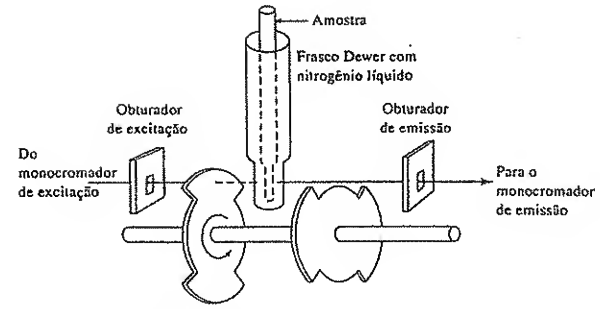


Figure 15-9 Esquema de um dispositivo para alternadamente excitar e observar fosforescência *(reproduzida com permissão de T. C. O'Haver and J. D. Winefordner,* Anal. Chem., *1966, 38, 603. Copyright 1966 American Chemical Society)*

15C APLICAÇÕES E MÉTODOS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Os métodos de fluorescência e fosforescência são intrinsecamente aplicáveis a faixas de concentração mais baixas que as medidas espectrofotométricas baseadas em absorbância e estão entre as técnicas analíticas mais sensíveis disponíveis para os cientistas. Essa sensibilidade pronunciada vem do fato que o parâmetro relacionado à concentração para fluorimetria e fosforimetria F pode ser medido independentemente da potência da fonte P_0. Em contraste, uma medida de absorbância necessita da medida de P_0 e P, porque a absorbância, que é proporcional à concentração, depende da razão entre essas duas quantidades. A sensibilidade do método fluorimétrico pode ser aumentada aumentando-se P_0 ou amplificando-se posteriormente o sinal de fluorescência. Na espectrofotometria, em contraste, um aumento em P_0 resulta em um aumento proporcional em P e, portanto, não afeta A. Assim, os métodos fluorimétricos geralmente têm sensibilidades de uma a três ordens de grandeza melhores que os métodos correspondentes de absorbância. Por outro lado, a precisão e exatidão dos métodos fotoluminescentes são em geral piores que os métodos espectrofotométricos por um fator de talvez dois a cinco. Geralmente os métodos de fosforescência são menos precisos que os métodos de fluorescência.

15C-1 Determinação Fluorimétrica de Espécies Inorgânicas[7]

Os métodos fluorimétricos inorgânicos são de dois tipos. Os métodos diretos envolvem a formação de um quelato fluorescente e a medida da sua emissão. Um segundo grupo está baseado na diminuição da fluorescência, resultante da ação de supressão causada pela substância que está sendo determinada. A última técnica tem sido mais amplamente utilizada para a determinação de ânions.

Cátions que Formam Quelatos Fluorescentes

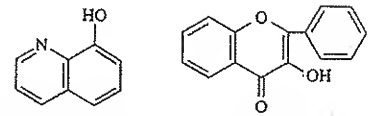
Em geral, dois fatores limitam o número de íons de metais de transição que formam quelatos fluorescentes. Primeiramente, muitos desses íons são paramagnéticos; essa propriedade aumenta a velocidade de cruzamento intersistema ao estado triplete. A desativação por fluorescência é, assim, improvável, embora a fosforescência possa ser observada. Um segundo fator é que os complexos de metais de transição são caracterizados por muitos níveis de energia pouco espaçados, que aumentam a facilidade de desativação por conversão interna. Íons de outros metais que não são de transição são menos suscetíveis a esses processos de desativação; para esses elementos é que as principais aplicações inorgânicas da fluorimetria são encontradas. Observe que os cátions de metais que não são de transição são geralmente incolores e tendem a formar quelatos também incolores. Assim, a fluorimetria complementa a espectrofotometria.

Reagentes Fluorimétricos[8]

Os reagentes fluorimétricos mais bem-sucedidos para análises de cátions têm estruturas aromáticas com dois ou mais grupos funcionais doadores que permitem a formação de quelatos com o íon metálico. Apresentamos as estruturas de quatro reagentes comuns:

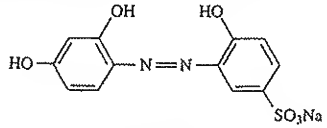
[7] Para uma revisão de determinações fluorimétricas de espécies inorgânicas, veja A. Fernandez-Gutierrez and A. M. De La Pena, in *Molecular Luminescence Spectroscopy*, Part 1, Chapter 4. New York: Wiley, 1985.

[8] Para uma discussão mais detalhada sobre reagentes fluorimétricos, veja G. G. Guilbault, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehla, Ed., Vol. VIII, Chapter 2, p. 167-178. New York: Elsevier, 1977; P. A. St. Johns, in *Trace Analysis*, J. D. Winefordner, Ed., p. 263-271. New York: Wiley, 1976.

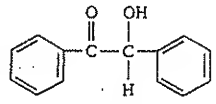


8-hidroxiquinolina
(reagente para Al, Be
e outros íons metálicos)

flavonol
(reagente para Zr e Se)



alizarina granada R
(reagente para Al, F^-)



benzoína
(reagente para B, Zn, Ge e Si)

Alguns reagentes fluorimétricos selecionados e suas aplicações estão apresentados na Tabela 15-2.

15C-2 Determinação Fluorimétrica de Espécies Orgânicas

O número de aplicações da análise fluorimétrica a espécies orgânicas e bioquímicas é impressionante. Por exemplo, Weissler e White listaram métodos para a determinação de mais de 200 substâncias que incluem uma ampla variedade de compostos orgânicos, enzimas e coenzimas, agentes medicinais, produtos de plantas, esteróides e vitaminas.[9] Indubitavelmente, as aplicações mais importantes da fluorimetria são nas análises de produtos para alimentos, fármacos, amostras clínicas e produtos naturais.[10] A seletividade e sensibilidade do método tornam-no uma ferramenta valiosa nesses campos.

15C-3 Métodos Fosforimétricos

Os métodos de fluorescência e fosforescência tendem a ser complementares porque compostos fortemente fluorescentes apresentam fosforescência fraca e vice-versa.[11] Por exemplo, entre os hidrocarbonetos aromáticos de anéis condensados, aqueles que contêm átomos pesados, como halogênios ou enxofre, freqüentemente fosforescem fortemente; por outro lado, os mesmos compostos, na ausência do átomo pesado, tendem a apresentar fluorescência em vez de fosforescência.

A fosforimetria tem sido usada para determinação de uma variedade de espécies orgânicas e bioquímicas, incluindo substâncias como ácidos nucleicos, aminoácidos, purina e pirimidina, enzimas, hidrocarbonetos do petróleo e pesticidas. O método ainda não está, no entanto, tão difundido como a fluorimetria, talvez porque necessite de baixas temperaturas e devido à precisão geralmente menor das medidas de fosforescência. Por outro lado, a seletividade potencialmente maior dos métodos de fosforescência é atraente. A razão dessa diferença de comportamento é que uma fosforescência eficiente requer um cruzamento intersistema rápido para popular o estado excitado triplete, o que, por sua vez, reduz a concentração do estado excitado singlete e, portanto, a intensidade de fosforescência.

[9] A. Weissler and C. E. White, *Handbook of Analytical Chemistry*; L. Meites, Ed., p. 6-182 to 6-196. New York: McGraw-Hill, 1963.

[10] Veja *Molecular Luminescence Spectroscopy*; S. G. Schulman, Ed., Part 1, Chapters 2, 3, and 5. New York: Wiley, 1985. Para uma revisão de aplicações bioanalíticas da espectroscopia de fluorescência, veja F. V. Bright, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 1031A.

[11] Para uma revisão de fosforimetria, veja R. J. Hurtubise, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 669A; R. J. Hurtubise, *Phosphorimetry: Theory, Instrumentation, and Applications*. New York: VCH Publishers, 1990.

TABELA 15-2 Métodos Fluorimétricos Selecionados para Espécies Inorgânicas

Íon	Reagente	Comprimento de onda, nm		Sensibilidade μg/mL	Interferência
		Absorção	Fluorescência		
Al^{3+}	Alizarina granada R	470	500	0,007	Be, Co, Cr, Cu, F^-, NO_3^-, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
F^-	Alizarina granada R com alumínio (extinção por colisão)	470	500	0,001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-}, Th, Zr
$B_4O_7^{2-}$	Benzoína	370	450	0,04	Be, Sb
Cd^{2+}	2-(*o*-Hidroxifenil)-benzoxazol	365	Azul	2	NH_3
Li^+	8-Hidroxiquinolina	370	580	0,2	Mg
Sn^{4+}	Flavonol	400	470	0,1	F^-, PO_4^{3-}, Zr
Zn^{2+}	Benzoína	–	Verde	10	B, Be, Sb, íons coloridos

Durante as últimas duas décadas, um esforço considerável foi despendido no desenvolvimento de métodos fosforimétricos que podem ser realizados à temperatura ambiente. Esses esforços tomaram dois caminhos. O primeiro está baseado no aumento da fosforescência que é observado em compostos adsorvidos em superfícies sólidas, como papel de filtro. Nessas aplicações, uma solução do analito é dispersa no sólido e o solvente evaporado. A fosforescência da superfície é, então, medida. A matriz rígida minimiza a desativação do estado triplete por supressão por colisões. A supressão por colisões tem muito mais efeito na fosforescência do que na fluorescência por causa do tempo de vida mais longo do estado triplete.

O segundo método à temperatura ambiente envolve a solubilização do analito em micelas de detergentes na presença de íons de metais pesados. Aparentemente, as micelas aumentam a proximidade entre os íons de metais pesados e o fósforo, aumentando, assim, a fosforescência.[12]

15C-4 Aplicação da Fluorimetria e Fosforimetria para Detecção em Cromatografia Líquida

As medidas fotoluminescentes fornecem um importante método para detectar e determinar componentes de uma amostra, conforme eles aparecem no final de uma coluna cromatográfica ou na eletroforese capilar. Estas aplicações são discutidas nas Capítulos 28 e 30.

15C-5 Medidas de Tempos de Vida[13]

A medida de tempos de vida de luminescência foi inicialmente restrita aos sistemas fosforescentes, nos quais os tempos de decaimento são longos o suficiente para permitir a medida da intensidade emitida em função do tempo com facilidade. Existem vários equipamentos para se estudar as velocidades de decaimento de luminescência na escala de tempo da fluorescência (10^{-5} a 10^{-8} s). Esses equipamentos envolvem *lasers* com modo de travamento que produzem pulsos de radiação com larguras de 70 a 100 ps para a excitação e fotomultiplicadoras de detecção de tempo de resposta rápido. Instrumentos desse tipo fornecem informações úteis em estudos básicos de transferência de energia e supressão. Mais ainda, para trabalho analítico, as medidas de tempo de vida melhoram a seletividade dos métodos de luminescência porque permitem a análise de misturas contendo duas ou mais espécies luminescentes com velocidades de decaimento diferentes.

A Figura 15-10 mostra curvas de um experimento típico de tempo de vida de fluorescência. A curva *A* mostra a saída da fonte em função do tempo, enquanto a curva *B* mostra como o sinal observado de fluorescência decai. A curva *B* é composta do sinal de decaimento da fonte e do decaimento do sinal de emissão do analito. O sinal de fluorescência verdadeiro *C* é obtido por deconvolução da contribuição da fonte para o sinal experimental.

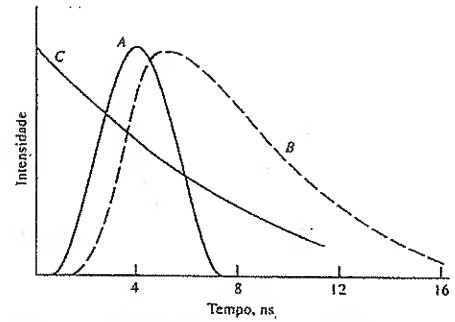


Figure 15-10 Perfis de tempo de vida de fluorescência: *A*, pulso de excitação; *B*, curva de decaimento medida; *C*, curva de decaimento corrigida.

15D QUIMILUMINESCÊNCIA

A aplicação da quimiluminescência à química analítica constitui um desenvolvimento recente. O número de reações químicas que produzem quimiluminescência é pequeno, limitando assim o método a um número de espécies relativamente pequeno. Ainda assim, muitos dos compostos que reagem para produzir quimiluminescência são componentes importantes para o ambiente. Para essas espécies, a alta seletividade, a simplicidade e a extrema sensibilidade do método explicam o aumento recente de seu uso.[14]

15D-1 O Fenômeno da Quimiluminescência

A quimiluminescência é produzida quando uma reação química fornece uma espécie excitada eletronicamente que emite luz quando retorna ao estado fundamental ou que transfere sua energia para outra espécie, que então produz emissão. As reações quimiluminescentes são encontradas em uma série de sistemas biológicos, nos quais o processo é freqüentemente denominado *bioluminescência*. Exemplos de espécies que exibem bioluminescência incluem o vaga-lume, as plantas do mar, as águas-vivas, as bactérias, os protozoários e os crustáceos. A química dos vários processos bioluminescentes naturais ainda não é compreendida por inteiro.

Há mais de um século foi descoberto que vários compostos orgânicos relativamente simples são também capazes de exibir quimiluminescência. O tipo mais simples de reação de tais com-

[12] Veja L. J. Cline Love, M. Skrilec, and J. G. Habarta, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 754; M. Skrilec and L. J. Cline Love, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 1559.

[13] Para referências sobre medidas de tempo de vida, veja L. B. McGown and F. V. Bright, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1987, *18*, 245; L. B. McGown, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 839A; G. M. Hieftje and G. R. Haugen, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 755A; L. B. McGown and F. V. Bright, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 1401A.

[14] Para revisões de aplicações analíticas da quimiluminescência, veja M. L. Grayeski, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 1243A; *Bioluminescence and Chemiluminescence: Instruments and Applications*, K. Van Dyke, Ed. Boca Raton: CRC Press, 1985; A. K. Campbell, *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*. New York: VCH Publishers, 1988.

postos para produzir quimiluminescência pode ser formulado como

$$A + B \rightarrow C^* + D$$
$$C^* \rightarrow C + h\nu$$

onde C* representa o estado excitado da espécie C. Aqui, o espectro de luminescência é o do produto de reação C. A maioria das reações quimiluminescentes são consideravelmente mais complicadas que o sugerido acima.

Para a quimiluminescência, a intensidade radiante I_{QL} (fótons emitidos por segundo) depende da velocidade da reação química (dC/dt) e do rendimento quântico de quimiluminescência ϕ_{QL} (fótons emitidos por molécula que reagiu). O último termo é igual ao produto do rendimento quântico de excitação ϕ_{EX} (estados excitados por molécula que reagiu) pelo rendimento quântico de emissão ϕ_{EM} (fótons por estado excitado). Essas relações são descritas pela equação

$$I_{QL} = \phi_{QL}\frac{dC}{dt} = \phi_{EX}\,\phi_{EM}\frac{dC}{dt}$$

Os sistemas quimiluminescentes úteis em análises geralmente têm valores de ϕ_{QL} entre 0,01 a 0,2.

15D-2 Medida da Quimiluminescência

A instrumentação para medida de quimiluminescência é notavelmente simples e pode consistir apenas de um recipiente apropriado de reação e uma fotomultiplicadora. Geralmente, nenhum dispositivo de seleção de comprimento de onda é necessário, uma vez que a fonte de radiação é a reação química entre o analito e o reagente. Vários fabricantes de instrumentos oferecem fotômetros de quimiluminescência.

O sinal típico de um experimento de quimiluminescência em função do tempo aumenta rapidamente até um máximo, quando a mistura do analito e reagente está completa; depois, um decaimento mais ou menos exponencial do sinal se segue (ver Figura 15-11). Normalmente, para análise quantitativa, o sinal é integrado por um período fixo de tempo e comparado com padrões tratados do mesmo modo. Alternativamente, alturas de picos são usadas. Normalmente, uma relação linear entre sinal e concentração é observada, em um intervalo de concentração de várias ordens de magnitude.

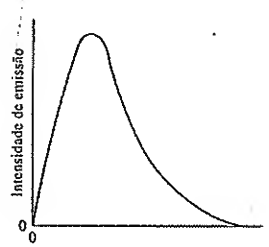


Figure 15-11 Intensidade de emissão de quimiluminescência em função do tempo após a mistura dos reagentes.

15D-3 Aplicações Analíticas da Quimiluminescência[15]

Os métodos de quimiluminescência em geral são altamente sensíveis porque níveis baixos de luz são facilmente monitorados na ausência de ruído. Mais ainda, a atenuação da radiação por um filtro ou monocromador é evitada. De fato, os limites de detecção são usualmente determinados, não pela sensibilidade do transdutor, mas pela pureza dos reagentes. Os limites de detecção típicos estão na região de partes por bilhão (ou muitas vezes menos) a partes por milhão. As precisões típicas são difíceis de se avaliar pela literatura atual.

Análises de Gases

Os métodos de quimiluminescência para a determinação de componentes de gases originaram-se a partir da necessidade de se determinar poluentes atmosféricos, como ozônio, óxidos de nitrogênio e compostos de enxofre. Um desses métodos mais amplamente utilizados serve para a determinação de monóxido de nitrogênio; as reações são

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$
$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu\ (\lambda = 600 \text{ a } 2.800 \text{ nm})$$

O ozônio de um eletrogerador é a amostra atmosférica são bombeados continuamente em um recipiente de reação, no qual a radiação de luminescência é monitorada por uma fotomultiplicadora. Acredita-se que a resposta é linear para concentrações de monóxido de nitrogênio de 1 ppb a 10.000 ppm. Esse método tornou-se o predominante para o monitoramento da concentração desse importante constituinte atmosférico, do nível do solo até altitudes de cerca de 20 km.

A reação de óxido nítrico com ozônio também tem sido aplicada para determinação de óxidos de nitrogênio superiores. Por exemplo, a quantidade de dióxido de nitrogênio em gases de escapamento de automóveis tem sido determinada por decomposição térmica do gás a 700°C em um tubo de aço. A reação é

$$NO_2 \rightleftharpoons NO + O$$

Pelo menos dois fabricantes oferecem um instrumento para a determinação de nitrogênio em materiais sólidos ou líquidos contendo de 0,1 a 30% de nitrogênio. As amostras são pirolisadas em atmosfera de oxigênio em condições nas quais o nitrogênio é convertido quantitativamente a monóxido de nitrogênio; este é, então, medido pelo método descrito.

Outro método de quimiluminescência é usado para monitorar ozônio atmosférico. Neste caso, a determinação está baseada na luminescência produzida quando o analito reage com o corante rodamina B adsorvido em uma superfície ativada de sílica gel. Este método é sensível a menos de 1 ppb de ozônio; a resposta é linear até 400 ppb de ozônio. O ozônio pode ser também determinado em fase gasosa baseando-se na quimiluminescência produzida quando o analito reage com etileno. Acredita-se que ambos os reagentes são específicos para ozônio.

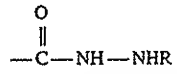
Outro método importante de quimiluminescência é usado para a determinação de compostos de enxofre atmosféricos, como sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre e mercaptanas. Aqui, a amostra é queimada em uma chama de hidrogênio para produzir um dímero do enxofre, que então se decompõe com emissão de luz. Por exemplo, com dióxido de enxofre as reações são

$$4H_2 + 2SO_2 \rightleftharpoons S_2^* + 4H_2O$$
$$S_2^* \rightarrow S_2 + h\nu$$

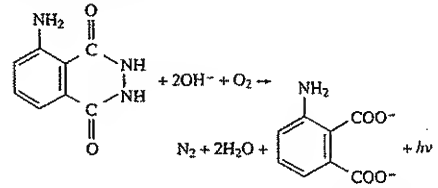
Aqui, a radiação aparece no azul com picos em 384 e 394 nm. Sua intensidade é proporcional à concentração do dímero de enxofre excitado. Similarmente, a combustão de compostos de fósforo em chama de hidrogênio dá uma emissão devido a HPO^* em 526 nm. Curvas de trabalho lineares sobre quatro décadas de concentração foram registradas. Ambas as técnicas de quimiluminescência de chama têm sido usadas para a detecção de espécies de enxofre e fósforo em efluentes de colunas de cromatografia gasosa.

Análises de Espécies Inorgânicas em Fase Líquida

Muitas das análises feitas em fase líquida utilizam substâncias orgânicas quimiluminescentes contendo o grupo funcional



Esses reagentes reagem com oxigênio, peróxido de hidrogênio e muitos outros agentes fortemente oxidantes para dar um produto de oxidação quimiluminescente. O luminol é o exemplo mais comum desses compostos. Sua reação com oxidantes fortes, como oxigênio, peróxido de hidrogênio, íon hipoclorito e íon permanganato na presença de base forte é dada abaixo. Freqüentemente, um catalisador é necessário para que essa reação ocorra com uma velocidade útil. A emissão produzida coincide com o espectro de emissão fluorescente do produto, o ânion 3-aminoftalato; a quimiluminescência é azul e centrada em 425 nm.



luminol — íon 3-aminoftalato

Dentro de certos limites, a intensidade de quimiluminescência do luminol é diretamente proporcional à concentração, seja do oxidante, do catalisador ou do luminol. Conseqüentemente, a reação fornece um método sensível para se determinar qualquer uma dessas espécies. Por exemplo, usando peróxido de hidrogênio como oxidante, o catalisador Co^{2+} pode ser estimado em concentração de até 0,01 nmol/L, Cr^{3+} até 0,5 nmol/L e Cu^{2+} até 1 nmol/L. Com alguns cátions, ocorre inibição da luminescência; em tais casos, o decréscimo na intensidade permite a determinação das concentrações.

Análises de Espécies Orgânicas

Para aumentar a seletividade de reações de quimiluminescência e estender a quimiluminescência a analitos não-envolvidos diretamente nas reações, é prática comum se preceder a etapa quimiluminescente por uma reação enzimática na qual o substrato é o analito desejado e um dos produtos é detectado por quimiluminescência. Isto é feito mais comumente em sistemas em fluxo, com colunas de enzima imobilizada. Recentemente, no entanto, a atenção tem sido dirigida ao desenvolvimento de biossensores empregando-se enzimas imobilizadas em fibras ópticas.

Enzimas oxidases que geram H_2O_2 são comumente usadas na etapa de pré-detecção. Não apenas H_2O_2 pode ser determinado com diversos sistemas de quimiluminescência, mas o oxidante necessário (O_2) já está presente na maior parte das amostras, especialmente aquelas em solução aquosa. Supondo-se uma conversão quantitativa pela enzima, substratos podem ser determinados até entre 10 a 100 nM, do mesmo modo que H_2O_2. Substratos detectados desse modo incluem glicose, colesterol, colina, ácido úrico, aminoácidos, aldeídos e lactato. Por exemplo:

$$\text{ácido úrico} + O_2 \xrightarrow{\text{uricase}} \text{alantoína} + H_2O_2$$

Esse método pode ser estendido usando-se etapas enzimáticas seqüenciais para finalmente converter o analito em uma quantidade equivalente de um produto quimiluminescente. Desse modo, açúcares que não glicose, glicosídeos, ésteres de colesterol, creatinina e acetilcolina foram determinados.[16] Por exemplo:

$$\text{sacarose} + H_2O \xrightarrow{\text{invertase}} \alpha\text{-D-glicose} + \text{frutose}$$
$$\alpha\text{-D-glicose} \xrightleftharpoons{\text{mutarotase}} \beta\text{-D-glicose}$$
$$\beta\text{-D-glicose} + O_2 \xrightarrow{\text{glicose oxidase}} \text{ácido glicônico} + H_2O_2$$

Luminol mais um catalisador peroxidase parece ser o sistema ideal para a determinação de H_2O_2. O pico da intensidade quimiluminescente é atingido em cerca de 100 ms; o solvente é aquoso, mas compatível com alguns componentes orgânicos; o limite de detecção é de cerca de 0,1 pM, com linearidade em três ou quatro décadas de concentração.

[15] Para uma discussão sobre as várias aplicações da quimiluminescência em análise química, veja T. A. Nieman, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, Ed., Capítulo 27, p. 541. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1997.

[16] C. A. K. Swindlehurst and T. A. Nieman. *Anal. Chim. Acta*, 1988, *205*, 195.

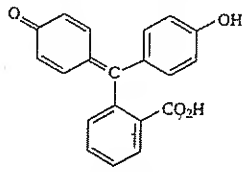
15E QUESTÕES E PROBLEMAS

15-1 Defina os seguintes termos: (a) fluorescência; (b) fosforescência; (c) fluorescência ressonante; (d) estado singlete; (e) estado triplete; (f) relaxação vibracional; (g) conversão interna; (h) conversão externa; (i) cruzamento intersistema; (j) pré-dissociação; (k) dissociação; (l) rendimento quântico; (m) quimiluminescência.

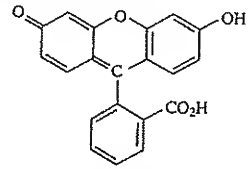
15-2 Explique a diferença entre um espectro de emissão de fluorescência e um espectro de excitação de fluorescência. Qual se parece mais com um espectro de absorção?

15-3 Por que a fluorimetria é potencialmente mais sensível que a espectrofotometria?

15-4 Qual composto abaixo se espera que tenha maior rendimento quântico de fluorescência? Explique.



fenolftaleína



fluoresceína

15-5 Em qual solvente a fluorescência do naftaleno deve ser maior: 1-cloropropano, 1-bromopropano, ou 1-iodopropano? Explique.

15-6 A forma reduzida da nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) é uma coenzima importante e altamente fluorescente. Ela tem máximo de absorção em 340 nm e máximo de emissão em 465 nm. Soluções-padrão de NADH apresentaram as seguintes intensidades de fluorescência:

Conc. NADH (μmol/L)	Intensidade Relativa, I
0,100	2,24
0,200	4,74
0,300	6,59
0,400	8,98
0,500	10,93
0,600	14,01
0,700	15,49
0,800	18,02

(a) Construa uma curva de calibração para NADH.

(b) Calcule os parâmetros de regressão por mínimos quadrados de uma equação linear para o gráfico da parte (a).

(c) Calcule o desvio-padrão da inclinação e o intercepto.

(d) Uma amostra desconhecida apresenta fluorescência relativa de 12,16. Calcule a concentração de NADH.

(e) Calcule o desvio-padrão relativo do resultado na parte (d).

(f) Calcule o desvio-padrão relativo do resultado na parte (d) se a leitura de 12,16 foi a média de três medidas.

15-7 Os volumes seguintes de uma solução contendo 1,10 ppm de Zn^{2+} foram pipetados para funis de separação, cada um deles contendo 5,00 mL de uma solução de zinco de concentração desconhecida: 0,00; 5,00; 10,00 e 15,00 mL. Cada uma foi extraída com três alíquotas de 5 mL de CCl_4 contendo excesso de 8-hidroxiquinolina. Os extratos foram diluídos a 25,00 mL e suas fluorescências medidas com um fluorímetro. Os resultados foram:

Vol. padrão Zn^{2+}, mL	Leitura do fluorímetro, R
0,000	6,08
5,00	11,24
10,00	15,47
15,00	20,84

(a) Coloque em gráfico os dados de leituras do fluorímetro *versus* volume de solução-padrão de zinco.

(b) Calcule, por mínimos quadrados, os parâmetros de regressão de uma equação linear para o gráfico.

(c) Calcule o desvio-padrão da inclinação e o desvio-padrão pela regressão.

(d) Calcule a concentração de zinco na amostra.

(e) Calcule o desvio-padrão para o resultado da parte (d).

15-8 A quatro amostras de água de 10,0 mL, foram adicionados 0,00, 1,50, 3,00 e 4,50 mL de uma solução-padrão de NaF contendo 10,0 ppb de F^-. Exatamente 5,00 mL de uma solução contendo excesso do complexo da alizarina granada R ácida com alumínio, um complexo altamente fluorescente, foram adicionados a cada amostra e as soluções foram diluídas a 50,0 mL. As intensidades de fluorescência das quatro soluções mais um branco foram as seguintes:

Amostra (mL)	padrão F^- (mL)	Leitura do medidor, R
5,00	0,00	66,3
5,00	1,50	53,7
5,00	3,00	39,0
5,00	4,50	26,4

(a) Explique a química do método analítico.

(b) Coloque os dados em gráfico.

(c) Calcule por mínimos quadrados os parâmetros de regressão da equação linear relacionando o decréscimo de fluorescência e o volume do reagente-padrão.

(d) Calcule o desvio-padrão da inclinação e o desvio-padrão pela regressão.

(e) Calcule a concentração de F^- na amostra em ppb.

(f) Calcule o desvio-padrão do dado na parte (e).

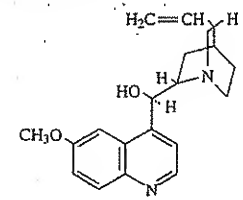
15-9 Íons de ferro(II) catalisam a oxidação de luminol por H_2O_2. A intensidade da quimiluminescência resultante mostrou aumentar linearmente com a concentração de ferro(II) de 10^{-10} a 10^{-8} M.

Exatamente 1,00 mL de água foi adicionado a uma alíquota de 2,00 mL de solução de Fe(II) de concentração desconhecida, seguido por 2,00 mL de solução diluída de H_2O_2 e 1,00 mL de solução alcalina de luminol. O sinal de quimiluminescência da mistura foi integrado por um período de 10,0 s e foi obtido o valor de 16,1.

A uma segunda alíquota de 2,00 mL da amostra, foi adicionado 1,00 mL de uma solução de Fe(II) $4,75 \times 10^{-5}$ M, seguido pelo mesmo volume de H_2O_2 e luminol. A intensidade integrada foi 29,6. Calcule a molaridade de Fe(II) na amostra.

15-10 As equações para a determinação de SO_2 por quimiluminescência são dadas na página 338. Deduza uma expressão para a relação entre concentração de SO_2 em uma amostra, a intensidade de luminescência e a constante de equilíbrio da primeira reação.

15-11 O quinino é uma das moléculas fluorescentes melhor conhecidas e as sensibilidades dos fluorímetros são frequentemente especificadas em termos do limite de detecção para essa molécula. A estrutura do quinino é dada abaixo. Preveja a parte da molécula que se espera que funcione como cromóforo e centro de fluorescência.



Capítulo 16

Introdução à Espectrometria no Infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de 0,78 a 1.000 μm.[1] *Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante; os limites aproximados de cada um são apresentados na Tabela 16-1.*

As técnicas e aplicações de métodos baseados nessas três regiões espectrais diferem consideravelmente. Medidas na região do infravermelho próximo são feitas com fotômetros e espectrofotômetros com projetos e componentes semelhantes aos instrumentos descritos nos capítulos anteriores para espectrofotometria no ultravioleta/visível. As aplicações mais importantes dessa região espectral ocorrem na análise quantitativa de materiais industriais e agrícolas e no controle de processos. As aplicações da espectrometria no infravermelho próximo são discutidas na Seção 17D.

Até o início dos anos 1980, a maioria dos instrumentos para a região do infravermelho médio era do tipo dispersivo, baseada em redes de difração. A partir daí, no entanto, houve uma mudança drástica nesses instrumentos, de modo que agora a maior parte deles são do tipo de transformada de Fourier. Fotômetros baseados em filtros de interferência também encontram uso para medidas de composições de gases e contaminantes atmosféricos.

O aparecimento de espectrômetros com transformada de Fourier relativamente baratos na última década aumentou notavelmente o número e o tipo de aplicações da radiação no infravermelho médio. Esse aumento surgiu como conseqüência do aumento de uma ordem de magnitude ou mais nas relações sinal-ruído e limites de detecção que podem ser obtidos com instrumentos interferométricos. Antes do aparecimento desses instrumentos, a região do infravermelho médio era usada principalmente para análise orgânica qualitativa e determinação de estrutura baseada em espectros de absorção. Agora, no entanto, a espectroscopia no infravermelho médio está começando a ser usada também para análise quantitativa de amostras complexas por espectrometria tanto de absorção quanto de emissão. As aplicações dessa região espectral estão começando a aparecer para estudos microscópicos de superfícies, análises de sólidos por reflectância total atenuada e reflectância difusa, medidas fotoacústicas e outras. Várias dessas aplicações estão descritas no Capítulo 17.

No passado, a região espectral do infravermelho distante, embora potencialmente muito útil, teve seu uso limitado devido a dificuldades experimentais. As poucas fontes desse tipo de radiação são notoriamente fracas e são ainda mais atenuadas pela necessidade do uso de filtros de seleção de ordem que precisam ser usados para evitar que radiações de ordens superiores das redes atinjam o detector. Os espectrômetros com transformada de Fourier, com transmitâncias muito maiores, aliviam grande parte desse problema e tornam essa região muito mais acessível aos químicos. Várias aplicações da espectroscopia no infravermelho distante são descritas na Seção 17E.

Neste capítulo, consideramos inicialmente os mecanismos de absorção, emissão e reflexão de radiação infravermelha usando a espectroscopia de absorção como base para esa discussão. Seguimos com uma descrição dos componentes dos instrumentos para o infravermelho e como estes são arranjados em instrumentos dispersivos e não-dispersivos, bem como em espectrômetros com transformada de Fourier.[2]

[1] Até recentemente, a unidade de comprimento de onda (isto é, 10^{-6} m) foi chamada de mícron, μ; agora é mais corretamente chamada de micrômetro, μm.

TABELA 16-1 Regiões Espectrais do Infravermelho

Região	Intervalo de Comprimento de Ondas (λ), μm	Região de Número de Onda($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Região de Freqüência (ν), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

16A TEORIA DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros infravermelhos de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro. Nesta seção, usaremos a absorção molecular para ilustrar a natureza dessas transições.

16A-1 Introdução

O gráfico mostrado na Figura 16-1 é uma reprodução da saída final obtida em um espectrofotômetro infravermelho comercial amplamente utilizado. Como é normalmente o caso, a ordenada é linear em transmitância. A abscissa, neste gráfico, é linear em número de onda, com unidades de centímetros recíprocos. A maioria dos instrumentos modernos usa um microcomputador dedicado com programação versátil, capaz de produzir uma variedade de outros formatos de registro, como transmitância *versus* comprimento de onda e absorbância *versus* número de onda ou comprimento de onda.

Em geral, uma escala linear de número de onda é preferida em espectroscopia na região do infravermelho por causa da proporcionalidade direta entre essa grandeza e energia e freqüência. A freqüência da radiação absorvida é, por sua vez, a freqüência da vibração molecular realmente responsável pelo processo de absorção. No entanto, é dificilmente usada como abscissa, por causa do tamanho inconveniente da unidade, isto é, a escala de freqüência do gráfico na Figura 16-1 se estenderia de $1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$ Hz. Embora uma escala em termos de cm^{-1} seja freqüentemente chamada de escala de freqüência, é preciso ter em mente que essa terminologia não é estritamente correta, porque o número de onda é apenas proporcional à freqüência.

Finalmente, observe que a escala horizontal na Figura 16-1 se altera em 2.000 cm^{-1}, com as unidades em números de onda maiores sendo representadas pela metade da distância do que as de números de onda menores. Essa descontinuidade é freqüentemente introduzida por conveniência, uma vez que a maior parte do detalhamento qualitativo útil no infravermelho aparece em números de onda menores que 2.000 cm^{-1}.

Variações de Dipolo Durante Vibrações e Rotações

A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas que encontramos nas nossas discussões sobre radiação ultravioleta, visível e raios X. A absorção de radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como conseqüência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Por exemplo, a distribuição de carga ao redor de uma molécula como cloreto de hidrogênio não é simétrica, porque o cloro tem densidade eletrônica maior que o hidrogênio. Assim, o cloreto de hidrogênio tem um momento dipolar significativo e é referido como polar. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga. Quando uma molécula de cloreto de hidrogênio vibra, uma variação regular do momento dipolar ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a freqüência da radiação coincidir exatamente com a freqüência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da *amplitude* da vibração molecular; a absorção de radiação é a conseqüência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear, como O_2, N_2 ou Cl_2; conseqüentemente, essas subs-

[2] Para abordagens detalhadas de espectrometria infravermelha, veja N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1990; B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. New York: VCH Press, 1995; A. L. Smith, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, Chapter 5. New York: Wiley, 1981.

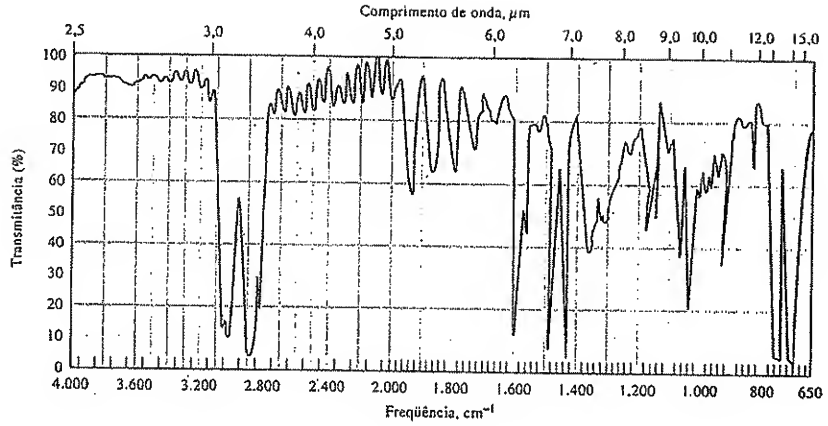


Figura 16-1 Espectro de absorção infravermelha de um filme fino de poliestireno registrado com um espectrofotômetro infravermelho moderno. Observe que a escala da abscissa muda em 2.000 cm^{-1}.

tâncias não podem absorver no infravermelho. Com a exceção dos poucos compostos desse tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha.

Transições Rotacionais

A energia necessária para causar uma mudança de nível rotacional é diminuta e corresponde à radiação de 100 cm^{-1} ou menos (> 100 μm). Como os níveis rotacionais são quantizados, a absorção por gases na região do infravermelho distante é caracterizada por linhas discretas e bem-definidas. Em líquidos ou sólidos, as colisões intermoleculares e interações causam o alargamento dessas linhas para um contínuo.

Transições Vibracionais/Rotacionais

Os níveis de energia vibracionais são também quantizados e, para a maioria das moléculas, as diferenças de energia entre estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio. O espectro infravermelho de um gás consiste normalmente de uma série de linhas proximamente espaçadas, porque há vários estados rotacionais de energia para cada estado vibracional. Por outro lado, a rotação está rigorosamente restrita em líquidos e sólidos; em tais amostras, as linhas discretas vibracionais/rotacionais desaparecem, deixando apenas picos vibracionais alargados.

Tipos de Vibrações Moleculares

As posições relativas dos átomos em uma molécula não estão fixadas exatamente; variam continuamente como conseqüência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. Para uma molécula diatômica ou triatômica simples, é fácil definir o número e a natureza de tais vibrações e relacioná-las a energias de absorção. Uma análise desse tipo fica difícil, se não impossível, para moléculas constituídas de muitos átomos. Não apenas as moléculas grandes têm um grande número de centros de vibração, como também interações entre vários centros podem ocorrer e precisam ser levadas em conta.

As vibrações caem nas categorias de *estiramentos* e de *deformações angulares*. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: tesoura (designada pelo termo inglês *scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*). Os vários tipos de vibrações estão mostrados esquematicamente na Figura 16-2.

Todos os tipos de vibração mostrados na Figura 16-2 podem ser possíveis em uma molécula contendo mais de dois átomos. Além disso, interação ou *acoplamento* de vibrações pode ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central. O resultado de um acoplamento é uma variação nas características das vibrações envolvidas.

Iremos primeiramente considerar vibrações isoladas representadas por um modelo mecânico simples, chamado *oscilador harmônico*. Modificações da teoria do oscilador harmônico, que são necessárias para se descrever um sistema molecular, serão consideradas a seguir. Finalmente, serão discutidos os efeitos de interações vibracionais em sistemas moleculares.

16A-2 Modelo Mecânico de uma Vibração de Estiramento em uma Molécula Diatômica

As características de uma vibração de estiramento podem se aproximar às de um modelo mecânico consistindo de duas massas ligadas por uma mola. Uma perturbação de uma das massas ao longo do eixo da mola resulta em uma vibração denominada *movimento harmônico simples*.

Vamos considerar primeiramente a vibração de uma única massa ligada a uma mola que está pendurada em um objeto imóvel (Figura 16-3a). Se a massa for deslocada de uma distância y da sua posição de equilíbrio pela aplicação de uma força na direção do eixo da mola, a força de restauração F é proporcional ao deslocamento (lei de Hooke). Isto é,

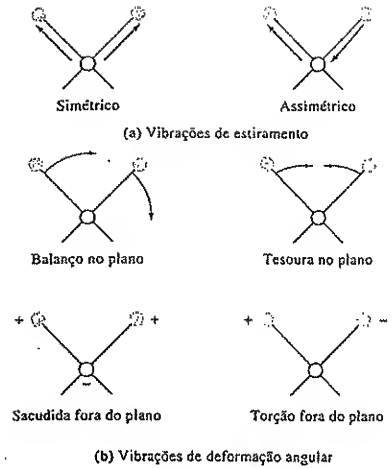


Figura 16-2 Tipos de vibrações moleculares. Nota: + indica movimento para fora da página, na direção do leitor; – indica movimento para longe do leitor.

$$F = -ky \tag{16-1}$$

onde k é a *constante de força*, que depende da rigidez da mola. O sinal negativo indica que F é uma força de restauração. Isso significa que a direção da força é oposta à direção do deslocamento. Assim, a força tende a restaurar a massa à sua posição original.

Energia Potencial de um Oscilador Harmônico

A energia potencial E do sistema massa-mola pode ser arbitrariamente considerada como sendo zero quando a massa está na posição de repouso ou de equilíbrio. À medida que a mola é comprimida ou esticada, no entanto, a energia potencial do sistema aumenta de uma quantidade igual ao trabalho necessário para deslocar a massa. Se, por exemplo, a massa for movida da posição y para $y + dy$, o trabalho e, portanto, a variação na energia potencial dE será igual à força F vezes a distância dy. Assim,

$$dE = -Fdy \tag{16-2}$$

Combinando as Equações 16-2 e 16-1, temos

$$dE = kydy$$

Integrando entre a posição de equilíbrio ($y = 0$) e y temos

$$\int_0^E dE = k\int_0^y ydy$$

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \tag{16-3}$$

A curva de energia potencial para um oscilador harmônico simples, deduzida a partir da Equação 16-3, é uma parábola, como mostrado na Figura 16-3a. Observe que a energia potencial é máxima quando a mola está esticada ou comprimida na amplitude máxima A, e decresce para zero na posição de equilíbrio.

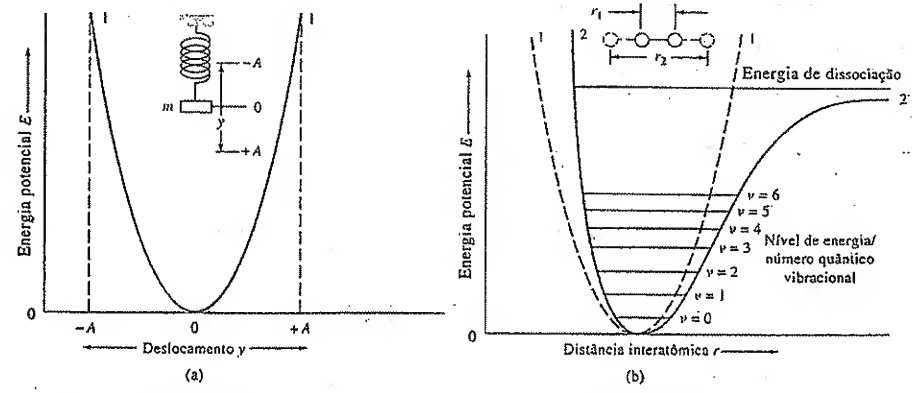


Figura 16-3 Diagramas de energia potencial. Curva 1, oscilador harmônico; Curva 2, oscilador anarmônico.

Freqüência Vibracional

O movimento da massa em função do tempo t pode ser deduzido da mecânica clássica como a seguir. A segunda lei de Newton diz que:

$$F = ma$$

onde m é a massa e a, aceleração. Porém, a aceleração é a segunda derivada da distância em relação ao tempo. Assim,

$$a = \frac{d^2y}{dt^2}$$

Substituindo essas expressões na Equação 16-1, temos:

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = -ky \qquad (16\text{-}4)$$

Uma solução para essa equação tem que ser uma função periódica tal que sua segunda derivada seja igual à função original vezes – (k/m). Uma relação de cosseno preenche essa condição. Assim, o deslocamento instantâneo da massa no tempo t pode ser escrito como

$$y = A\cos 2\pi\nu_m t \qquad (16\text{-}5)$$

onde ν_m é a freqüência vibracional natural e A, a amplitude máxima do movimento. A segunda derivada da Equação 16-5 é

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2\nu_m^2 A\cos 2\pi\nu_m t \qquad (16\text{-}6)$$

Substituindo-se as Equações 16-5 e 16-6 na Equação 16-4, temos:

$$\cancel{A\cos 2\pi\nu_m t} = \frac{4\pi^2\nu_m^2 m}{k}\cancel{A\cos 2\pi\nu_m t}$$

A freqüência natural da oscilação é, então:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (16\text{-}7)$$

onde ν_m é a *freqüência natural* do oscilador mecânico. Embora ela seja dependente da constante de força da mola e da massa do corpo ligado, a freqüência natural é *independente* da energia fornecida ao sistema; variações na energia resultam meramente em uma variação na amplitude A da vibração.

A equação recém-deduzida pode ser modificada para descrever o comportamento de um sistema consistindo de duas massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola. Aqui, é necessário apenas substituir-se a massa reduzida μ pela única massa m, onde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (16\text{-}8)$$

Assim, a freqüência vibracional para esse sistema é dada por

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \qquad (16\text{-}9)$$

Vibrações Moleculares

Faz-se normalmente a aproximação de que o comportamento de uma vibração molecular é análogo ao do modelo mecânico descrito. Assim, a freqüência da vibração molecular é calculada pela Equação 16-9, substituindo-se as massas m_1 e m_2 pelas massas dos átomos na Equação 16-8 para se obter μ; a grandeza k é a constante de força da ligação química, que é uma medida da sua rigidez.

16A-3 Tratamento Quântico das Vibrações

As equações da mecânica clássica, como as usamos até agora, não descrevem completamente o comportamento de partículas de dimensões atômicas. Por exemplo, a natureza quantizada das energias vibracionais moleculares e outras energias moleculares e atômicas também não aparecem nessas equações. Podemos, no entanto, usar o conceito do oscilador harmônico simples para desenvolver as equações de onda da mecânica quântica. As soluções dessas equações para as energias potenciais têm a forma

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (16\text{-}10)$$

onde h é a constante de Planck e ν é o *número quântico vibracional*, que pode tomar apenas valores positivos e inteiros (incluindo zero). Assim, em contraste com a mecânica clássica, na qual os vibradores podem ter qualquer energia potencial, os vibradores mecânico-quânticos podem ter apenas determinadas energias discretas.

É interessante notar que o fator $(\sqrt{k/\mu})/2\pi$ aparece em ambas as equações, clássica e quântica; substituindo a Equação 16-9 na Equação 16-10, encontramos:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu_m \qquad (16\text{-}11)$$

onde ν_m é a freqüência vibracional do modelo clássico.[3]

Agora vamos supor que as transições entre os níveis de energia vibracionais possam ser causadas por absorção de radiação, desde que a energia da radiação seja exatamente igual à diferença dos níveis de energia ΔE entre os estados quânticos vibracionais, bem como que a vibração cause uma variação de dipolo. *Essa diferença é idêntica entre quaisquer pares de níveis adjacentes*, uma vez que ν nas Equações 16-10 e 16-11 pode assumir apenas valores inteiros, isto é,

[3] Infelizmente, o símbolo geralmente aceito para o número quântico vibracional ν é semelhante em aparência ao grego ν (nu) que simboliza freqüência. Assim, deve-se tomar cuidado sempre para evitar a confusão entre os dois em equações como a Equação 16-11.

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (16\text{-}12)$$

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas está no estado fundamental ($\nu = 0$); assim, da Equação 16-11,

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_m$$

Uma promoção ao primeiro estado excitado ($\nu = 1$) com energia

$$E_1 = \frac{3}{2}h\nu_m$$

requer radiação com energia

$$\left(\frac{3}{2}h\nu_m - \frac{1}{2}h\nu_m\right) = h\nu_m$$

A freqüência da radiação ν que irá causar essa variação é *idêntica à freqüência vibracional clássica da ligação* ν_m. Isto é,

$$E_{\text{radiação}} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ou

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (16\text{-}13)$$

Se desejamos expressar a radiação em números de onda, substituímos a Equação 6-3 e rearranjamos:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5{,}3\times10^{-12}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (16\text{-}14)$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda de um pico de absorção em cm^{-1}, k é a constante de força para a ligação em newtons por metro (N/m), c é a velocidade da luz em cm/s e a massa reduzida μ, definida pela Equação 16-8, tem unidades de kg.[4]

A Equação 16-14 e as medidas no infravermelho permitem a avaliação de constantes de força para vários tipos de ligações químicas. Geralmente, observa-se que k se situa entre 3×10^2 e 8×10^2 N/m para a maioria das ligações simples, sendo 5×10^2 um valor médio razoável. Observa-se que as ligações duplas e triplas, do mesmo modo, têm constantes de força de cerca de duas a três vezes esse valor (1×10^3 e $1{,}5\times10^3$, respectivamente). Com esses valores médios experimentais, a Equação 16-14 pode ser usada para se estimar o número de onda do pico fundamental de absorção, ou o pico de absorção devido à transição do estado fundamental ao primeiro estado excitado, para uma variedade de tipos de ligação. O exemplo a seguir demonstra tal cálculo.

[4] Por definição, o newton é $N = kg \cdot m/s^2$. Assim $\sqrt{k/\mu}$ tem unidades de s^{-1}.

EXEMPLO 16-1

Calcule o número de onda e o comprimento de onda aproximados do pico de absorção fundamental devido à vibração de estiramento do grupo carbonila C=O.

A massa do átomo de carbono em quilogramas é dada por

$$m_1 = \frac{12\times10^{-3}\ \text{kg}/\cancel{\text{mol}}}{6{,}0\times10^{23}\ \text{átomo}/\cancel{\text{mol}}} \times 1\ \cancel{\text{átomo}}$$
$$= 2{,}0\times10^{-26}\ \text{kg}$$

Similarmente para o oxigênio,

$$m_2 = (16\times10^{-3})/(6{,}0\times10^{23}) = 2{,}7\times10^{-26}\ \text{kg}$$

e a massa reduzida é dada por (Equação 16-8):

$$\mu = \frac{2{,}0\times10^{-26}\ \text{kg}\times\ 2{,}7\times10^{-26}\ \cancel{\text{kg}}}{(2{,}0+2{,}7)\times10^{-26}\ \cancel{\text{kg}}}$$
$$= 1{,}1\times10^{-26}\ \text{kg}$$

Como mencionado anteriormente, a constante de força para uma ligação dupla típica é cerca de 1×10^3 N/m. Substituindo esse valor e μ na Equação 16-14, temos:

$$\bar{\nu} = 5{,}3\times10^{-12}\ \text{s/cm}\sqrt{\frac{1\times10^3\ \text{N/m}}{1{,}1\times10^{-26}\ \text{kg}}}$$
$$= 1{,}6\times10^3\ \text{cm}^{-1}$$

A banda de estiramento da carbonila é localizada experimentalmente na região de 1.600 a 1.800 cm^{-1} (6,3 a 5,6 μm).

Regras de Seleção

Conforme as Equações 16-11 e 16-12, a energia para uma transição do nível 1 para o nível 2 ou do nível 2 para 3 deveria ser idêntica à da transição de 0 para 1. Mais ainda, a teoria quântica indica que as únicas transições que poderiam ocorrer seriam aquelas em que o número quântico vibracional muda de uma unidade, isto é, a assim chamada *regra de seleção* diz que $\Delta\nu = \pm1$. Uma vez que os níveis vibracionais são igualmente espaçados, apenas um único pico de absorção deveria ser observado para uma certa vibração molecular.

Oscilador Anarmônico

Até agora, consideramos os tratamentos clássico e mecânico-quântico de um oscilador harmônico. A energia potencial de tal vibrador muda periodicamente à medida que a distância entre as massas varia (Figura 16-3a). A partir de considerações qualitativas, no entanto, essa descrição de uma vibração molecular parece imperfeita. Por exemplo, à medida que dois átomos se aproximam, a repulsão coulombiana entre os dois núcleos produz uma força que age na

mesma direção da força de restauração da ligação; assim, espera-se que a energia potencial cresça mais rapidamente do que o modelo do oscilador harmônico prevê. No outro extremo da oscilação, um decréscimo na força de restauração e, portanto, da energia potencial, ocorre quando a distância interatômica se aproxima daquela em que ocorre a dissociação dos átomos.

Na teoria, as equações de onda da mecânica quântica permitem a obtenção de curvas de energia potencial mais corretas para vibrações moleculares. Infelizmente, no entanto, a complexidade matemática dessas equações impede a sua aplicação quantitativa, exceto para sistemas muito simples. Qualitativamente, as curvas têm que tomar a forma *anarmônica* mostrada na curva 2 da Figura 16-3b. Tais curvas se diferenciam do comportamento harmônico em vários aspectos, dependendo da natureza da ligação e dos átomos envolvidos. Observe, no entanto, que as curvas harmônica e anarmônica são muito parecidas para energias potenciais pequenas. Esse fato explica o sucesso dos métodos aproximados descritos.

O comportamento anarmônico conduz a desvios de duas espécies. Em números quânticos altos, ΔE se torna menor (ver curva 2 na Figura 16-3b), e a regra de seleção não é seguida rigorosamente; como resultado, transições de $\Delta v = \pm 2$ ou ± 3 são observadas. Tais transições são as responsáveis pelo aparecimento de *linhas harmônicas* (não-fundamentais) em freqüências aproximadamente duas ou três vezes a da linha fundamental; a intensidade de absorção dessas linhas harmônicas é freqüentemente pequena e os picos podem não ser observados.

Os espectros vibracionais são ainda mais complicados pelo fato que duas vibrações diferentes em uma molécula podem interagir para dar picos de absorção com freqüências que são aproximadamente as somas ou as diferenças das suas freqüências fundamentais. Novamente, as intensidades dos picos de combinação ou diferença geralmente são baixas.

16A-4 Modos Vibracionais

Normalmente, é possível deduzir o número e a espécie das vibrações em moléculas diatômicas ou triatômicas simples e se essas vibrações vão conduzir a absorções. Moléculas complexas podem conter diversos tipos de átomos, bem como de ligações; para essas moléculas, a variedade de vibrações possíveis dá origem a espectros na região do infravermelho que são difíceis, senão impossíveis, de se analisar.

O número de vibrações possíveis em uma molécula poliatômica pode ser calculado como se segue. Três coordenadas são necessárias para se localizar um ponto no espaço; para se fixar N pontos, necessita-se um conjunto de três coordenadas para cada ponto, em um total de $3N$. Cada coordenada corresponde a um grau de liberdade para cada átomo em uma molécula poliatômica; por essa razão, diz-se que uma molécula contendo N átomos tem $3N$ *graus de liberdade.*

Ao se definir o movimento de uma molécula, precisamos considerar: (1) o movimento da molécula inteira no espaço (isto é, o movimento translacional do seu centro de gravidade); (2) o movimento rotacional em torno do seu centro de gravidade; e (3) o movimento de cada um dos seus átomos em relação aos outros ou, em outras palavras, suas vibrações individuais. Uma vez que todos os átomos na molécula se movem conjuntamente pelo espaço, a definição do movimento translacional requer três coordenadas e, assim, esse movimento comum requer três dos $3N$ graus de liberdade. Outros três graus de liberdade são necessários para descrever a rotação da molécula como um todo. Os restantes $3N - 6$ graus de liberdade envolvem o movimento interatômico e, portanto, representam o número de vibrações possíveis na molécula. Uma molécula linear é um caso especial, uma vez que, por definição, todos os átomos estão em uma única reta. A rotação em torno do eixo de ligação não é possível e dois graus de liberdade bastam para descrever o movimento rotacional. Assim, o número de vibrações de uma molécula linear é dado por $3N - 5$. Cada uma das $3N - 6$ ou $3N - 5$ vibrações é chamada de *modo normal.*

Para cada modo normal de vibração, há uma relação de energia potencial, como a mostrada pela linha contínua na Figura 16-3b. As mesmas regras de seleção anteriormente discutidas se aplicam para cada uma dessas relações. Adicionalmente, se uma vibração se aproxima do comportamento harmônico, as diferenças entre os diferentes níveis de energia de uma dada vibração são os mesmos, isto é, um único pico de absorção deveria aparecer para cada vibração onde haja uma variação no dipolo.

Quatro fatores levam à produção experimental de um número menor de picos que aquele teoricamente esperado pelos modos normais. Um número menor de picos é encontrado quando (1) a simetria das moléculas é tal que não ocorre variação no dipolo a partir de uma vibração particular; (2) as energias de duas ou mais vibrações são idênticas ou quase; (3) a intensidade de absorção é tão baixa que não é detectada pelos meios comuns; ou (4) a energia vibracional está em uma região de comprimento de onda além da faixa do instrumento.

Ocasionalmente, encontram-se mais picos do que o esperado baseando-se no número de modos normais. Já mencionamos a ocorrência de picos harmônicos que ocorrem em duas ou três vezes a freqüência de um pico fundamental. Além disso, às vezes são encontradas *bandas de combinação* quando um fóton excita simultaneamente dois modos vibracionais. A freqüência da banda de combinação é aproximadamente a soma ou a diferença das duas freqüências fundamentais. Esse fenômeno ocorre quando um *quantum* de energia é absorvido por duas ligações em vez de uma.

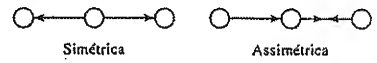
16A-5 Acoplamento Vibracional

A energia de uma vibração e, portanto, o comprimento de onda de seu pico de absorção, pode ser influenciada por (ou acoplada com) outros vibradores na molécula. Uma série de fatores influencia a grandeza desse acoplamento.

1. Um acoplamento forte entre vibrações de estiramento ocorre apenas quando há um átomo comum a duas vibrações.
2. A interação entre vibrações de deformação angular necessita de uma ligação comum entre os grupos vibratórios.
3. O acoplamento entre uma vibração de estiramento e uma de deformação angular pode ocorrer se a ligação estirada formar um dos lados do ângulo que varia na vibração de deformação angular.
4. A interação é máxima quando os grupos acoplados têm energias individuais que são aproximadamente iguais.
5. Uma interação pequena ou mesmo nenhuma interação é observada entre grupos separados por duas ou mais ligações.
6. O acoplamento requer que as vibrações sejam da mesma espécie de simetria.[5]

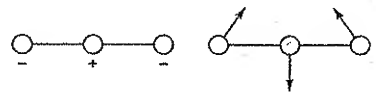
Como exemplo de efeitos de acoplamento, vamos considerar o espectro infravermelho do dióxido de carbono. Se não ocorresse acoplamento entre as duas ligações C=O, um pico de absorção seria esperado no mesmo número de onda do pico do estiramento C=O em cetonas alifáticas (cerca de 1.700 cm^{-1}, ou 6 μm; veja Exemplo 16-1). Experimentalmente, o dióxido de carbono exibe dois picos de absorção, um em 2.330 cm^{-1} (4,3 μm) e outro em 667 cm^{-1} (15 μm).

O dióxido de carbono é uma molécula linear e, portanto, tem $3 \times 3 - 5 = 4$ modos normais. Duas vibrações de estiramento são possíveis; adicionalmente, a interação entre as duas pode ocorrer, uma vez que as ligações envolvidas estão associadas com um átomo de carbono comum. Como pode ser visto, uma das vibrações acopladas é simétrica e a outra é assimétrica.



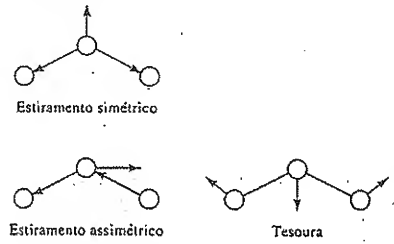
A vibração simétrica não causa variação no dipolo, uma vez que os dois átomos de oxigênio movem-se simultaneamente, afastando-se do átomo de carbono central. Assim, a vibração simétrica é inativa no infravermelho. Na vibração assimétrica, um átomo de oxigênio afasta-se do átomo de carbono à medida que o átomo de carbono se aproxima do outro oxigênio. Como conseqüência, uma variação efetiva na distribuição de carga ocorre periodicamente, produzindo uma variação no momento dipolar, de modo que aparece uma absorção em 2.330 cm^{-1}.

Os dois modos vibracionais restantes do dióxido de carbono envolvem vibrações tipo tesoura, como mostrado abaixo.



As duas vibrações de deformação angular são as resultantes, a 90 graus entre si, dos componentes do movimento de deformação angular em todos os planos possíveis em torno do eixo da ligação. As duas vibrações são idênticas em energia e assim produzem um único pico em 667 cm^{-1}. Estados quânticos idênticos, como estes, são chamados *degenerados.*

É interessante comparar o espectro do dióxido de carbono com o de uma molécula triatômica não-linear, tal como água, dióxido de enxofre ou dióxido de nitrogênio. Essas moléculas têm $3 \times 3 - 6 = 3$ modos vibracionais, que tomam as formas seguintes:



Como o átomo central não está alinhado com os outros dois, uma vibração de estiramento simétrico irá produzir uma variação no dipolo e será, assim, responsável por uma absorção na região do infravermelho. Por exemplo, os picos de estiramento a 3.650 e 3.760 cm^{-1} (2,74 e 2,66 μm) aparecem no espectro infravermelho da água correspondendo às vibrações simétrica e assimétrica. Há apenas um componente na vibração tipo tesoura para essa molécula não-linear, porque um movimento no plano da molécula constitui-se em um grau de liberdade rotacional. Para a água, a vibração de deformação angular provoca absorção em 1.595 cm^{-1} (6,27 μm). A diferença em comportamento das moléculas triatômicas lineares e não-lineares com dois e três picos de absorção, respectivamente, ilustra como a espectroscopia de absorção na região do infravermelho pode, às vezes, ser usada para deduzir a forma das moléculas.

O acoplamento de vibrações é um fenômeno comum; como resultado, a posição de um pico de absorção correspondente a um dado grupo funcional orgânico não pode ser sempre especificada exatamente. Por exemplo, a freqüência de estiramento C—O em metanol é 1.034 cm^{-1} (9,67 μm), em etanol é 1.053 cm^{-1} (9,50 μm) e em 2-butanol é 1.105 cm^{-1} (9,05 μm). Essas variações resultam de um acoplamento do estiramento C—O com vibrações de estiramento adjacentes C—C ou C—H.

Enquanto efeitos de interação podem levar a incertezas na identificação de grupos funcionais presentes em um composto, é este mesmo efeito que empresta as características únicas de um espectro de absorção no infravermelho, que são tão importantes para a identificação positiva de um composto específico.

16B FONTES E TRANSDUTORES PARA O INFRAVERMELHO

Todos os instrumentos para medir absorção infravermelha necessitam uma fonte contínua de radiação infravermelha e

[5] Para uma discussão sobre operações de simetria e espécies de simetria, veja R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy,* Chapter 10. New York: Wiley, 1962; F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory,* New York: Wiley, 1971.

um transdutor sensível para o infravermelho. As características desejáveis desses componentes instrumentais foram listadas nas Seções 7B e 7E. Nesta seção, descrevemos fontes e transdutores que são encontrados nos instrumentos infravermelhos atuais.

16B-1 Fontes

As fontes de infravermelho consistem em um sólido inerte que é aquecido eletricamente a uma temperatura entre 1.500 e 2.200 K. O resultado é uma radiação contínua semelhante à radiação de um corpo negro (ver Figura 6-18). A intensidade máxima de radiação nessas temperaturas ocorre entre 5.000 e 5.900 cm^{-1} (2 a 1,7 μm). Em comprimentos de onda maiores, a intensidade cai suavemente, sendo de aproximadamente 1% do máximo em 670 cm^{-1} (15 μm). No lado de comprimentos de onda menores, o decréscimo é muito mais rápido e uma redução de intensidade similar é observada em aproximadamente 10.000 cm^{-1} (1 μm).

Fonte de Nernst

A fonte de Nernst é composta de óxidos de terras raras com o formato de um cilindro com diâmetro de 1 a 2 mm e comprimento de cerca de 20 mm. Terminais de platina são fixados às extremidades do cilindro para permitir o contato elétrico do que acaba sendo um elemento resistivo de aquecimento. Quando a corrente passa pelo dispositivo, são produzidas temperaturas entre 1.200 e 2.200 K. A fonte de Nernst tem um coeficiente de temperatura de resistência elétrica negativo e grande e ele tem que ser aquecido externamente ao rubro antes que a corrente seja grande o suficiente para manter a temperatura desejada. Como a resistência decresce com a temperatura, o circuito da fonte precisa ser projetado para limitar a corrente; caso contrário, a fonte ficaria tão quente que seria destruída.

A Figura 16-4 mostra a saída espectral de uma fonte de Nernst operada a aproximadamente 2.200 K. Observe que a curva lembra a de um corpo negro; os pequenos picos e as depressões são funções da composição química do dispositivo.

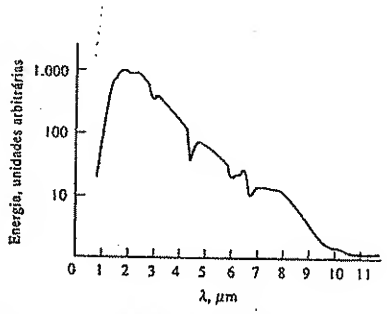


Figura 16-4 Distribuição espectral de energia de uma fonte de Nernst operada a aproximadamente 2.200 K.

Fonte Globar

Um Globar é uma barra de carbeto de silício, normalmente com 50 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Ele também é aquecido eletricamente (1.300 a 1.500 K) e tem a vantagem de ter um coeficiente de resistência positivo. Por outro lado, é necessária refrigeração com água dos contatos elétricos para evitar o aparecimento de arco. As energias espectrais do Globar e da fonte de Nernst são comparáveis, exceto na região abaixo de 5 μm, onde o Globar fornece uma saída significativamente maior.

Fonte de Filamento Incandescente

Uma fonte de intensidade um tanto menor, mas de vida mais longa que o Globar ou a fonte de Nernst, é uma espiral de níquel-cromo enrolada estreitamente e aquecida a cerca de 1.100 K por uma corrente elétrica. Um fio de ródio selado em um cilindro de cerâmica tem propriedades semelhantes como fonte.

Arco de Mercúrio

Para a região do espectro do infravermelho distante (λ > 50 μm), nenhuma das fontes já descritas provê potência radiante suficiente para uma detecção conveniente. Aqui, um arco de mercúrio de alta pressão é usado. Esse dispositivo consiste de um tubo encapsulado em quartzo contendo vapor de mercúrio a uma pressão maior que uma atmosfera. A passagem de eletricidade pelo vapor forma uma fonte interna de plasma que fornece radiação contínua na região do infravermelho distante.

Lâmpada de Filamento de Tungstênio

Uma lâmpada comum de filamento de tungstênio é uma fonte conveniente para a região do infravermelho próximo, de 4.000 a 12.800 cm^{-1} (2,5 a 0,78 μm).

Laser de Dióxido de Carbono

Um *laser* sintonizável de dióxido de carbono é usado como fonte infravermelha para monitorar as concentrações de certos poluentes atmosféricos e para determinar espécies absorvedoras em soluções aquosas.[6] Um *laser* de dióxido de carbono produz uma banda de radiação no intervalo de 900 a 1.100 cm^{-1} (11 a 9 μm), que consiste de cerca de 100 linhas discretas proximamente espaçadas. Como foi descrito na página 145, qualquer uma dessas linhas pode ser escolhida sintonizando-se o *laser*. Embora o intervalo de comprimento de onda disponível seja limitado, a região de 900 a 1.100 cm^{-1} é particularmente rica em bandas de absorção provenientes de interações dos modos de estiramento do CO_2. Assim, essa fonte é útil para a determinação quantitativa de uma série de espécies importantes, como amônia, butadieno, benzeno, etanol, dióxido de nitrogênio e tricloroetileno.

[6] Veja H. R. Jones and P. A. Wilks Jr., *Amer. Lab.*, 1982, *14* (3), 87; L. B. Kreuzer, *Anal. Chem.*, 1974, *46*, 239A.

Uma importante propriedade da fonte de *laser* é a potência de radiação disponível em cada linha, que são várias ordens de magnitude maiores que a de fontes tipo corpo negro.

16B-2 Transdutores para o Infravermelho

Os transdutores para o infravermelho são de três tipos gerais: (1) transdutores térmicos; (2) transdutores piroelétricos (um transdutor térmico muito especializado); (3) transdutor fotocondutor. Os dois primeiros são comumente encontrados em fotômetros e espectrofotômetros dispersivos. Os transdutores fotocondutores são encontrados em instrumentos multiplexados com transformada de Fourier.

Transdutores Térmicos

Os transdutores térmicos, cujas respostas dependem do efeito de aquecimento da radiação, são utilizados para a detecção de todos os comprimentos de onda no infravermelho, exceto os menores. Com esses dispositivos, a radiação é absorvida por um pequeno corpo negro e o aumento de temperatura resultante é medido. A potência de radiação de um feixe de espectrofotômetro é diminuta (10^{-7} a 10^{-9} W), de modo que a capacidade calorífica do elemento absorvedor precisa ser tão pequena quanto possível, se o que se pretende é produzir uma variação de temperatura detectável. Todos os esforços são feitos para minimizar o tamanho e a espessura do elemento absorvedor e para concentrar todo o feixe de infravermelho na sua superfície. Na melhor das circunstâncias, as variações de temperatura estão limitadas a alguns milésimos de kelvin.

O problema de se medir radiação infravermelha por meios térmicos é complicado pelo ruído térmico do ambiente. Por esse motivo, os transdutores térmicos são encapsulados sob vácuo e cuidadosamente isolados de radiação térmica emitida por outros objetos próximos. Para minimizar ainda mais os efeitos de fontes estranhas de calor, o feixe da fonte é sempre modulado. Desse modo, o sinal analítico, após a transdução, tem a freqüência do modulador e pode ser separado eletronicamente dos sinais estranhos do ruído, que normalmente variam muito lentamente com o tempo.

Termopares. Na sua forma mais simples, um termopar consiste de um par de junções formadas quando dois pedaços de metal, como bismuto, são fundidos a outro metal diferente, como antimônio. Aparece um potencial entre as duas junções que varia com a *diferença* de temperatura entre elas.

O transdutor de junção para radiação infravermelha é formado por fios muito finos ou alternativamente por evaporação dos metais sobre um suporte não-condutor. Em ambos os casos, a junção é enegrecida (para melhorar a sua capacidade de absorção de calor) e selada em uma câmara evacuada com uma janela transparente à radiação infravermelha.

A junção de referência, que fica normalmente localizada na mesma câmara que a junção ativa, é projetada para ter uma capacidade calorífica relativamente grande e é cuidadosamente isolada da radiação incidente. Como o sinal analítico é modulado, apenas a diferença na temperatura das duas junções é importante; assim, a junção de referência não necessita ser mantida à temperatura constante. Para melhorar a sensibilidade, vários termopares podem ser ligados em série para se obter o que se chama uma *termopilha*.

Um transdutor de termopar bem-projetado é capaz de responder às diferenças de temperatura de 10^{-6} K. Esse valor corresponde a uma diferença de potencial de cerca de 6 a 8 μV/μW. O termopar de um transdutor de infravermelho é um dispositivo de baixa impedância que geralmente está conectado a um pré-amplificador de alta impedância, como um circuito transistor de efeito de campo (FET) mostrado na Figura 16-5. Um amplificador operacional seguidor de voltagem, tal como o da Figura 3-7, também costuma ser usado como um pré-amplificador em circuitos de termopar.

Bolômetros. Um bolômetro é um tipo de termômetro de resistência construído de tiras de metais, como platina ou níquel, ou de um semicondutor; os últimos dispositivos são, às

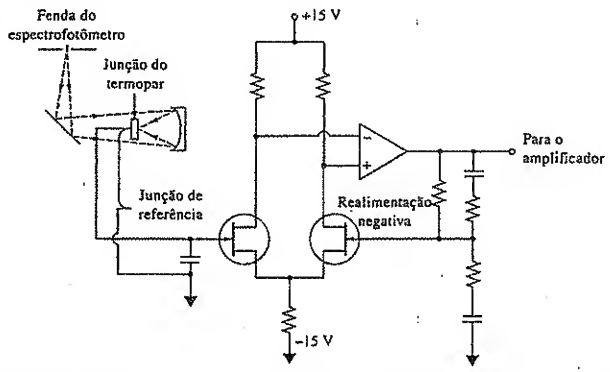


Figura 16-5 Termopar e pré-amplificador *(adaptado de G. W. Ewing, J. Chem. Educ., 1971, 48, A521; com permissão)*

vezes, chamados de *termistores*. Esses materiais exibem uma grande variação na resistência em função da temperatura. O elemento sensível é pequeno e enegrecido para absorver o calor radiante. Os bolômetros não são tão usados como outros transdutores para a região do infravermelho médio. No entanto, um bolômetro de germânio, operado a 1,5 K, é um transdutor ideal de radiação na faixa de 5 a 400 cm^{-1} (2.000 a 25 μm).

Transdutores Piroelétricos

Os transdutores piroelétricos são constituídos de folhas de monocristais de *materiais piroelétricos*, que são isolantes (materiais dielétricos) com propriedades térmicas e elétricas muito especiais. O sulfato de triglicina $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (normalmente deuterado ou com uma fração das glicinas substituída por alanina), é o material piroelétrico mais importante usado na construção de sistemas de detecção de infravermelho.

Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico, ocorre polarização elétrica, com a magnitude dessa polarização sendo função da constante dielétrica do material. Para a maioria dos dielétricos, essa polarização induzida cai rapidamente a zero quando o campo externo é removido. Substâncias piroelétricas, em contraste, retêm uma forte polarização dependente de temperatura após a remoção do campo. Assim, intercalando-se o cristal piroelétrico entre dois eletrodos, um dos quais transparente ao infravermelho, cria-se um capacitor dependente da temperatura. Variando-se a sua temperatura por irradiação com infravermelho altera-se a distribuição de carga no cristal, o que pode ser detectado como uma corrente elétrica em um circuito externo conectado aos dois lados do capacitor. A magnitude dessa corrente é proporcional à área superficial do cristal e à razão de polarização com a temperatura. Cristais piroelétricos perdem a sua polarização residual quando são aquecidos a uma temperatura denominada *ponto Curie*. Para o sulfato de triglicina, o ponto Curie é 47°C.

Os transdutores piroelétricos têm tempos de resposta rápidos o suficiente para seguir as variações no domínio do tempo do sinal de um interferômetro. Por esse motivo, muitos espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier usam esse tipo de transdutor.

Transdutores Fotocondutores

Os transdutores para infravermelho fotocondutores consistem em um filme fino de material semicondutor, como sulfeto de chumbo, telureto de cádmio/mercúrio ou antimoneto de índio, depositado sobre uma superfície não-condutora de vidro e selada em recipiente evacuado para proteger o semicondutor da atmosfera. A absorção de radiação por esses materiais promove elétrons não-condutores de valência a um estado condutor, de energia mais elevada, decrescendo a resistência elétrica do semicondutor. Tipicamente, um fotocondutor é colocado em série com uma fonte de tensão e um resistor de carga e a queda de tensão no resistor de carga serve como medida da potência do feixe de radiação.

O fotocondutor de sulfeto de chumbo é o transdutor mais usado para a região espectral do infravermelho próximo, de 10.000 a 3330 cm^{-1} (1 a 3 μm). Pode ser operado à temperatura ambiente. Para radiação no infravermelho médio ou distante, transdutores de telureto de mercúrio/cádmio são usados. Eles precisam ser resfriados com nitrogênio líquido (77 K) para minimizar o ruído térmico. O ponto de corte para comprimento de onda longo e várias outras propriedades desses transdutores dependem da razão telureto de mercúrio/telureto de cádmio, que pode ser variada continuamente.

O transdutor de telureto de mercúrio/cádmio, que oferece características de resposta superiores aos dos transdutores piroelétricos descritos na seção anterior, também encontra amplo uso em espectrômetros com transformada de Fourier, especialmente os que são interfaceados com equipamentos de cromatografia a gás.

16C INSTRUMENTOS PARA O INFRAVERMELHO

Três tipos de instrumentos para medidas de absorção infravermelha estão disponíveis de fornecedores comerciais: (1) espectrofotômetros dispersivos de rede, que são usados principalmente para trabalho qualitativo; (2) instrumentos multiplexados, empregando transformada de Fourier (Seção 7I), que são apropriados tanto para medidas de infravermelho qualitativas como quantitativas; e (3) fotômetros não-dispersivos que foram desenvolvidos para determinações quantitativas de uma variedade de espécies orgânicas na atmosfera por espectroscopia de absorção, emissão e reflectância.

Até os anos 1980, os instrumentos mais amplamente usados para medidas no infravermelho eram os espectrofotômetros dispersivos. Hoje, no entanto, esse tipo de instrumento foi substituído pelos espectrômetros com transformada de Fourier, devido à sua velocidade, confiabilidade e conveniência. Apenas quando o custo é um fator fundamental, os instrumentos dispersivos ainda são usados.

16C-1 Espectrômetros com Transformada de Fourier

A base teórica e as vantagens efetivas dos instrumentos multiplexados foram discutidas com algum detalhamento na Seção 7I-1, e o leitor pode achar interessante rever aquela seção antes de prosseguir. Dois tipos de instrumentos multiplexados foram descritos para a região infravermelha. Em um, a codificação é obtida dividindo-se a fonte em dois feixes cujos caminhos ópticos podem ser variados periodicamente para se obter padrões de interferência. A transformada de Fourier é usada para o processamento dos dados.[7]

[7] Para discussões detalhadas sobre a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier, veja B. C. Smith, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 1996; P. R. Griffiths and J. A. deHaseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. New York: Wiley, 1986; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, J. Ferraro and L. Basile, Eds. New York: Academic Press, 1979. Para artigos de revisão, veja W. D. Perkins, *J. Chem. Educ.*, 1986, *63*, A5, A269; L. Glaser, *J. Chem. Educ.*, 1987, *64*, A228, A260.

O segundo é o espectrômetro com transformada de Hadamard, que é um instrumento dispersivo que emprega uma máscara móvel no plano focal de um monocromador para codificar os dados espectrais. Os instrumentos infravermelhos com transformada de Hadamard ainda não foram amplamente adotados e não serão, portanto, discutidos neste livro.[8]

Quando os espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR – *Fourier transform infrared*) apareceram no mercado, eram volumosos, caros (> US$100.000) e necessitavam de ajustes mecânicos constantes. Por essas razões o seu uso era limitado a aplicações especiais nas quais suas características únicas (velocidade, alta resolução, sensibilidade e precisão e exatidão de comprimento de onda sem paralelo) eram essenciais. Esses instrumentos agora estão reduzidos a um tamanho para topo de bancada e tornaram-se confiáveis e de fácil manutenção. Mais ainda, o preço dos modelos simples foi reduzido ao ponto de serem competitivos com todos menos os instrumentos dispersivos mais simples (US$15.000 a US$20.000). Por essas razões, os instrumentos com transformada de Fourier têm substituído amplamente os instrumentos dispersivos no laboratório.[9]

Componentes dos Instrumentos com Transformada de Fourier

A maioria dos instrumentos no infravermelho com transformada de Fourier disponíveis comercialmente está baseada no interferômetro de Michelson, embora outros tipos de sistemas ópticos também sejam encontrados. Consideraremos aqui apenas o projeto de Michelson, que é mostrado na Figura 7-42.[10]

Mecanismo de Movimento. Uma condição para obtenção de interferogramas satisfatórios (e, portanto, espectros satisfatórios) é que a velocidade do espelho móvel deve ser constante e a sua posição exatamente conhecida a cada instante. A planaridade do espelho precisa também ficar constante durante todo o seu trajeto de 10 cm ou mais.

No infravermelho distante, no qual os comprimentos de onda vão de 50 a 1.000 μm (200 a 10 cm^{-1}), o deslocamento do espelho por uma fração do comprimento de onda e medidas exatas de sua posição podem ser conseguidos por um parafuso micrométrico movido por motor. Um mecanismo mais preciso e sofisticado é necessário, no entanto, para as regiões do infravermelho médio e próximo. Aqui, o suporte do espelho flutua sobre um rolamento de ar posicionado estreitamente entre suportes de aço inoxidável (ver Figura 16-6). Um motor de tração linear move a montagem e uma bobina eletromagnética semelhante a uma bobina de alto-falante; uma corrente crescente na bobina move o espelho com velocidade constante. Após chegar ao final, o espelho volta rapidamente ao ponto inicial para a próxima varredura por uma inversão rápida da corrente. A distância do deslocamento varia de 1 a cerca de 20 cm; as velocidades de varredura variam de 0,01 a 10 cm/s.

Duas características adicionais do sistema de espelhos são necessárias para uma operação bem-sucedida. A primeira é uma forma para se ter uma amostragem do interferograma em intervalos de retardo precisamente espaçados. O segundo é um método para se determinar exatamente o ponto de retardo zero, para permitir que se faça a média dos sinais. Se este ponto não for conhecido precisamente, os sinais de varreduras sucessivas não estarão em fase; a média, então, tenderá a degradar em vez de melhorar o sinal.

Os problemas de amostragem precisa e média de sinais podem ser resolvidos pelo uso de três interferômetros em vez de um, com um único suporte de espelho contendo três espelhos móveis. A Figura 16-6 é um esquema que mostra esse arranjo. Os componentes e caminhos ópticos para cada um dos três sistemas interferométricos são indicados pelos subscritos 1, 2 e 3, respectivamente. O sistema 1 é o sistema infravermelho, que, em última análise, fornece um interferograma semelhante ao da curva *A* na Figura 16-7. O sistema 2 é o assim chamado sistema de *detecção de franjas de referência de laser*, que fornece a informação do intervalo de amostragem. Consiste de um *laser* de hélio/neônio S_2, um sistema interferométrico compreendendo os espelhos MM_2 e M_2, um divisor de feixe B_2 e um transdutor T_2. A saída desse sistema é uma onda co-senoidal, como mostrado em *C* na Figura 16-7. Esse sinal é convertido eletronicamente na onda quadrada mostrada em *D*; a amostragem começa ou termina em cada cruzamento sucessivo com zero. O sistema de detecção de franjas de referência de *laser* fornece um intervalo de amostragem altamente reprodutível e espaçado regularmente. Na maioria dos instrumentos, o sinal do *laser* é também usado para controlar a velocidade do sistema de deslocamento do espelho a um valor constante.

O terceiro sistema interferométrico, às vezes chamado sistema de *luz branca*, usa uma fonte de tungstênio S_3 e transdutor T_3 sensível à radiação visível. O seu sistema de espelhos é fixado para dar um retardo zero que está deslocado para a esquerda em relação ao sinal analítico (ver interferograma *B*, Figura 16-7). Como a fonte é policromática, sua potência em retardo zero é muito maior que qualquer sinal antes ou depois desse ponto. Assim, esse máximo é usado para disparar o início da amostragem de dados para cada varredura em um ponto altamente reprodutível.

O sistema de interferômetro triplo descrito leva a uma notável precisão na determinação de freqüências espectrais, que excede significativamente aquela obtida com instrumentos convencionais de rede de difração. Essa alta reprodutibilidade é particularmente importante quando se faz a média de várias varreduras. Instrumentos modernos, como

[8] Para uma descrição sobre a transformada de Hadamard e espectrômetros com transformada de Hadamard, veja M. O. Harwit and N. J. A. Sloane, *Hadamard Transform Optics*. New York: Academic Press, 1979; *Transform Techniques in Chemistry*, P. R. Griffiths, Ed. New York: Plenum Press, 1978. Para uma revisão recente de aplicações analíticas da transformada de Hadamard, veja P. J. Treado and M. D. Morris, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 723A.

[9] Veja S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 1054A.

[10] O interferômetro de Michelson foi projetado e construído em 1891 por A. A. Michelson. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1907, pela invenção da interferometria.

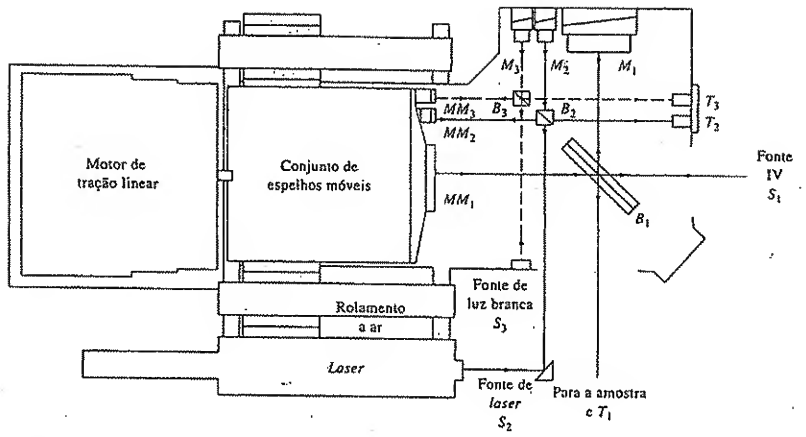


Figura 16-6 Interferômetros em um espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier. O subscrito 1 define a trajetória da radiação no interferômetro infravermelho; os subscritos 2 e 3 referem-se aos interferômetros do *laser* e de luz branca, respectivamente *(cortesia de Nicolet Analytical Instruments, Madison, WI)*

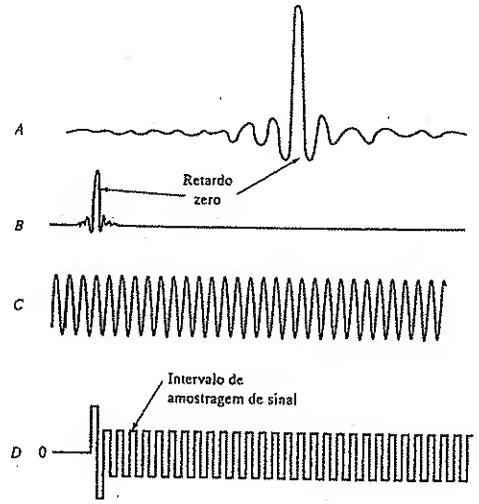


Figura 16-7 Sinais no domínio do tempo para os três interferômetros existentes em um instrumento no infravermelho com transformada de Fourier. Curva *A*: sinal de infravermelho; curva *B*: sinal de luz branca; curva *C*: sinal de referência de franja de *laser*; curva *D*: sinal elétrico de onda quadrada obtido a partir do sinal do *laser (de P. R. Griffiths,* Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, *p. 102. New York: Wiley, 1975; reproduzido com a permissão de John Wiley & Sons, Inc.)*

o mostrado na Figura 16-8, são capazes de conseguir a mesma precisão de freqüência com um único interferômetro. Nesse instrumento, o feixe de *laser* é paralelo ou co-linear ao feixe infravermelho, de modo que ambos passam por um único interferômetro. Mais ainda, não é usada a fonte de luz branca e o interferograma infravermelho é usado para estabelecer o retardo zero. O máximo no interferograma infravermelho é uma referência excelente, porque é o único ponto no qual todos os comprimentos de onda interferem construtivamente.

O sistema mostrado na Figura 16-6 é capaz de fornecer espectros com resolução de 0,1 a 1 cm^{-1}. Para se obter resoluções de 0,01 cm^{-1} necessita-se um sistema mais sofisticado para manter o alinhamento do espelho móvel. Um sistema de alinhamento de espelhos usa três sistemas de referências de franjas de *laser* dirigidas a três pontos diferentes do espelho móvel em vez de um. Como três pontos bastam para definir um plano, o uso de três *lasers* melhora significativamente a exatidão com a qual a posição e a orientação do espelho podem ser conhecidas em cada instante.

Divisores de Feixe. Os divisores de feixe são construídos de materiais transparentes com índices de refração tais que aproximadamente 50% da radiação é refletida e 50% é transmitida. Um material muito usado para o infravermelho é um filme fino de Mylar posicionado entre duas lâminas de um sólido de índice de refração baixo. Filmes finos de germânio ou silício depositados sobre iodeto ou brometo de césio, cloreto de sódio ou brometo de potássio são satisfatórios para a região do infravermelho médio. Um filme de óxido de ferro(III) é depositado sobre fluoreto de cálcio para se trabalhar no infravermelho próximo.

Fontes e Transdutores. As fontes dos instrumentos de transformada de Fourier são semelhantes às discutidas anteriormente neste capítulo. Geralmente, transdutores térmicos não são facilmente adaptáveis aos instrumentos com transformada de Fourier, devido aos seus tempos de resposta lentos. Transdutores piroelétricos de sulfato de triglicina são amplamente usados para a região do infravermelho médio. Transdutores fotocondutores de telureto de cádmio/mercúrio ou antimoneto de índio, refrigerados com nitrogênio líquido, são usados quando maior sensibilidade ou tempos de resposta mais rápidos são necessários.

Projetos de Instrumentos

Os espectrômetros no infravermelho com transformada de Fourier são normalmente instrumentos de feixe simples. A Figura 16-8 mostra o sistema óptico de um instrumento menos caro, que é vendido por cerca de US$16.000 a US$20.000. Um procedimento típico para se determinar a transmitância ou absorbância nesse tipo de instrumento é primeiramente se obter um interferograma de referência, varrendo-se uma referência (normalmente ar) 20 ou 30 vezes, somar os dados e armazenar os resultados na memória do computador do instrumento (em geral, após transformá-los no espectro). Uma amostra é, então, inserida no feixe de

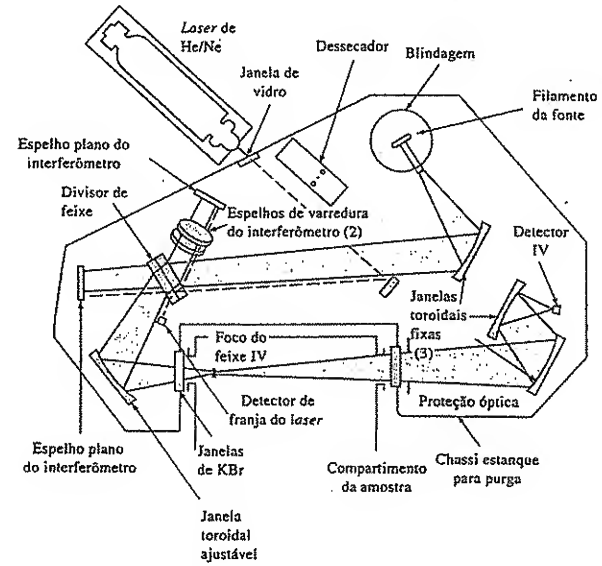


Figura 16-8 Um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier de feixe simples *(cortesia de Perkin-Elmer, Norwalk, CT)*

radiação e o processo é repetido. A razão dos espectros da amostra e referência é computada para dar a transmitância nas várias freqüências. Normalmente, as fontes de infravermelho e detectores modernos são estáveis o suficiente para que espectros de referência precisem ser obtidos apenas ocasionalmente.

Características de Desempenho de Instrumentos Comerciais

Diversos fabricantes de instrumentos oferecem vários modelos de instrumentos com transformada de Fourier. O mais barato deles tem um intervalo de 7.800 a 350 cm^{-1} (1,3 a 29 μm) com uma resolução de 4 cm^{-1}. Esse desempenho pode ser obtido com um tempo de varredura tão curto como, um segundo. Instrumentos mais caros com divisores de feixe, fontes e transdutores intercambiáveis oferecem intervalos de freqüência expandidos e maiores resoluções. Por exemplo, divulga-se que um instrumento produz espectros desde o infravermelho distante (10 cm^{-1} ou 1.000 μm) até a região visível (25.000 cm^{-1} ou 400 nm). As resoluções dos instrumentos comerciais variam de 8 a menos de 0,01 cm^{-1}. Vários minutos são necessários para se obter um espectro completo com a resolução mais alta.[11]

Vantagens dos Espectrômetros com Transformada de Fourier[12]

Em toda a região espectral do infravermelho médio, os instrumentos com transformada de Fourier parecem ter relações sinal-ruído melhores em mais de uma ordem de magnitude que as de instrumentos dispersivos de boa qualidade. Esta melhor relação sinal-ruído pode ser substituída por varreduras rápidas, com bons espectros sendo obtidos em poucos segundos em muitos casos. Os instrumentos interferométricos são também caracterizados por resoluções maiores (< 0,1 cm^{-1}) e determinações de freqüência altamente exatas e reprodutíveis. A última propriedade é útil principalmente quando os espectros têm que ser subtraídos para correção de fundo.

Uma vantagem teórica dos instrumentos com transformada de Fourier é que a sua óptica fornece um transporte de energia muito maior (uma a duas ordens de magnitude) que os instrumentos dispersivos, cujas saídas são limitadas pela necessidade de larguras de fenda estreitas. O ganho potencial aqui, no entanto, pode ser prejudicado parcialmente pela menor sensibilidade do detector de resposta rápida necessário para as medidas interferométricas. Finalmente, salienta-se que o interferômetro está livre do problema de radiação espúria, porque cada freqüência no infravermelho é, de fato, modulada em uma freqüência diferente.

[11] D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 381A.

[12] Para uma comparação de características de desempenho de instrumentos dispersivos e interferométricos típicos, veja D. H. Chenery and N. Sheppard, *Appl. Spectrosc.*, 1978, *32*, 79; W. D. Perkins, *J. Chem. Educ.*, 1987, *64*, A269.

As áreas da química nas quais o melhor desempenho dos instrumentos interferométricos tem sido muito útil incluem: (1) trabalho com resolução muito alta, encontrado quando misturas gasosas apresentam espectros complexos resultantes da superposição de bandas vibracionais e rotacionais; (2) estudo de amostras com absorbância grandes; (3) estudo de substâncias com bandas de absorção fracas (por exemplo, o estudo de compostos quimissorvidos em superfícies de catalisadores); (4) investigações que requerem varredura rápida, como estudos cinéticos ou detecção de efluentes cromatográficos; (5) coleta de dados no infravermelho de amostras muito pequenas; (6) obtenção de espectros de reflexão; (7) estudos de emissão no infravermelho.

16C-2 Instrumentos Dispersivos

Em geral, os espectrofotômetros dispersivos no infravermelho supridos por fornecedores comerciais são instrumentos registradores de feixe duplo, que usam redes de difração para dispersar a radiação. Como foi mostrado na Seção 13D-2, o projeto de feixe duplo é menos exigente no tocante ao desempenho de fontes e detectores – uma característica importante devido à baixa intensidade das fontes de infravermelho, à baixa sensibilidade dos transdutores para infravermelho e à conseqüente necessidade de grandes amplificações de sinal.

Uma outra razão para o uso generalizado de instrumentos infravermelhos de feixe duplo é mostrada na Figura 16-9. A curva inferior mostra que a água e o dióxido de carbono atmosféricos absorvem na mesma região espectral e podem causar problemas de interferência sérios. A curva superior mostra que o feixe de referência compensa quase perfeitamente a absorção de ambos os compostos. O resultado é uma linha base estável de 100% *T*.

Geralmente, os espectrofotômetros infravermelhos dispersivos incorporam um modulador de baixa freqüência (5 a 13 ciclos por minuto) que permite ao detector distinguir entre o sinal da fonte e sinais de radiação espúria, tal como emissão infravermelha de vários corpos ao redor do transdutor. Velocidades de modulação lentas são exigidas pelo tempo de resposta lento dos transdutores para infravermelho usados na maioria dos instrumentos dispersivos. Em geral, os projetos ópticos dos instrumentos dispersivos não diferem grandemente dos espectrofotômetros no ultravioleta/visível discutidos nos Capítulos 7 e 13, exceto que os compartimentos de amostra e referência estão sempre localizados entre a fonte e o monocromador nos instrumentos no infravermelho. Essa disposição é possível porque a radiação infravermelha, em contraste com a ultravioleta/visível, não é energética o suficiente para causar decomposição fotoquímica da amostra. Colocando-se a amostra e a referência antes do monocromador, no entanto, temos a vantagem que a maior parte da radiação espalhada, gerada no compartimento da célula, é efetivamente removida pelo monocromador e não atinge o transdutor.

A Figura 16-10 mostra esquematicamente a disposição dos componentes de um espectrofotômetro infravermelho típico. Como a maioria dos instrumentos infravermelhos dispersivos de baixo custo, ele é do tipo de nulo, no qual a potência do feixe de referência é reduzida, ou *atenuada*, para igualar a do feixe que passa pela amostra. A atenuação é obtida colocando-se um dispositivo que remove uma fração variável do feixe de referência continuamente. O atenuador comumente toma a forma de um pente cujos dentes são triangulares, de modo que há uma relação linear entre o movimento lateral do pente e o decréscimo da potência do feixe. O movimento do pente ocorre quando uma diferença na potência dos dois feixes é sentida pelo sistema de detecção. Esse movimento é sincronizado com a pena do registrador, de modo que sua posição dá uma medida da potência relativa dos dois feixes e, portanto, a transmitância da amostra.

Observe que três tipos de sistemas conectam os componentes mostrados na Figura 16-10: (1) conexão por radiação, indicada por linhas tracejadas, (2) ligação mecânica, mostrada por linhas grossas, (3) ligação elétrica mostrada por linhas finas contínuas.

A radiação da fonte é separada em dois feixes, metade passando pelo compartimento com a célula da amostra e a outra metade pela referência. O feixe de referência passa pelo atenuador e pelo modulador. O modulador (*chopper*) consiste de um disco movido por um motor que alternadamente reflete o feixe de referência ou transmite o feixe da amostra para o monocromador. Após a dispersão por um prisma ou rede, os feixes alternados incidem no transdutor e são convertidos em sinal elétrico. O sinal é amplificado e passa ao retificador síncrono, um dispositivo ligado mecânica ou eletricamente ao modulador, o que faz com que o interruptor de retificação e o feixe que sai do modulador mudem simultaneamente. Se os dois feixes têm potência idêntica, o sinal do retificador é uma corrente contínua constante. Se, por outro lado, os feixes diferem na potência, uma corrente flutuante ou alternada é produzida, cuja fase é determinada pelo feixe que é mais intenso. A corrente do retificador é filtrada e posteriormente amplificada para acionar um motor síncrono em uma direção ou outra, dependendo da fase da corrente de alimentação. O motor síncrono é ligado mecanicamente tanto ao atenuador como ao mecanismo de movimento da pena do registrador e faz com que ambos se movam até que o ponto de nulo seja atingido. Um segundo motor síncrono move o papel e muda o comprimento de onda simultaneamente. Existe freqüentemente uma ligação mecânica entre os movimentos de comprimento de onda e largura da fenda, de modo que a potência radiante que atinge o detector é mantida aproximadamente constante pela variação da largura da fenda.

O sistema de atenuação do feixe de referência, tal como o descrito, cria três limitações no desempenho dos instrumentos infravermelhos dispersivos. Primeiramente, a resposta do sistema de atenuação sempre se atrasa em relação às variações da transmitância, particularmente em regiões da varredura nas quais o sinal muda rapidamente. Em segundo lugar, o momento associado tanto com o atenuador mecânico como com o sistema do registrador pode resultar em que a pena sobrepasse a transmitância verdadeira. Em terceiro lugar, em regiões em que a transmitância é próxima de zero, quase nenhuma radiação chega ao transdutor e a posição de zero exata não pode ser estabelecida exatamente. O resultado é uma resposta lenta do transdutor e picos arredondados. A Figura 16-11 mostra a sobrepassagem de transmitância e os picos arredondados em regiões de transmitância baixa (1.700 a 3.000 cm^{-1}).

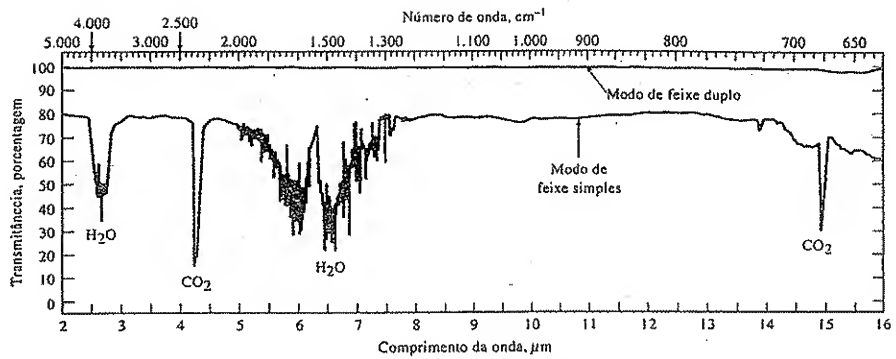


Figura 16-9 Espectros obtidos em modos de feixe simples e duplo de vapor d'água e CO_2 atmosféricos. No registro inferior, de feixe simples, a absorção dos gases atmosféricos é evidente. O registro superior, de feixe duplo, mostra que o feixe de referência compensa quase perfeitamente essa absorção e permite a obtenção de uma linha base de 100% *T* estável *(de J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, Spectrochemical Analysis, p. 409. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988; com permissão)*

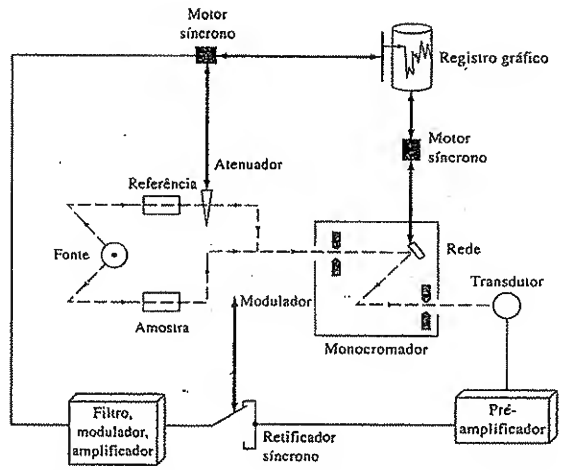


Figura 16-10 Esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo. As linhas grossas indicam ligação mecânica; as linhas finas indicam ligações elétricas; as linhas tracejadas indicam o caminho da radiação.

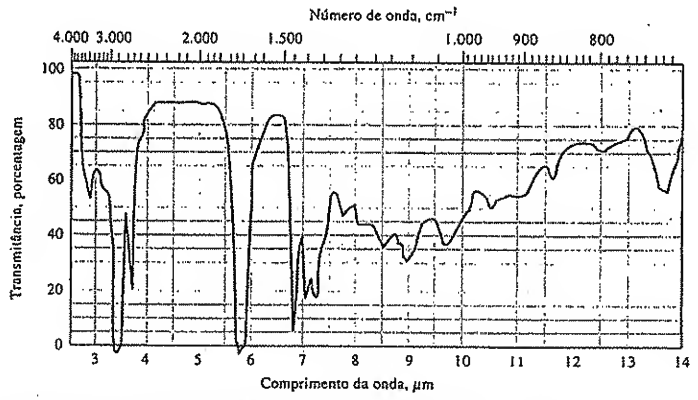


Figura 16-11 Espectro infravermelho de *n*-hexanal ilustrando a sobrepassagem em % *T* baixa.

16C-3 Instrumentos Não-dispersivos

Uma série de instrumentos simples e robustos foram projetados para análise quantitativa no infravermelho. Alguns são fotômetros de filtro único ou não-dispersivos; outros usam filtros tipo cunha no lugar de um elemento dispersivo para a obtenção de um espectro completo; outros ainda não usam qualquer dispositivo de seleção de comprimento de onda. Geralmente, estes instrumentos são menos complexos, mais robustos, fáceis de manter e menos caros que os instrumentos que descrevemos até agora neste capítulo.

Fotômetros de Filtro[13]

A Figura 16-12 é um esquema de um fotômetro infravermelho de filtro, portátil (peso = 8,2 kg) projetado para análise quantitativa de várias substâncias orgânicas na atmosfera. A fonte é um fio de níquel-cromo enrolado em um bastão de cerâmica; o transdutor é um dispositivo piroelétrico. Uma variedade de filtros de interferência, que transmitem na região de 3.000 a 750 cm^{-1} (3,3 a 13 μm) estão disponíveis; cada um é desenhado para a determinação de um composto específico. Os filtros são facilmente intercambiáveis.

[13] Veja P. A. Wilks, *Amer. Lab.*, 1994 (12), 44; *Proc. Control Qual.*, 1992, *3*, 283.

A amostra gasosa é introduzida na célula por uma bomba operada por bateria. O caminho óptico da célula, como mostrado, é 0,5 m; uma série de espelhos refletores (não-mostrados na Figura 16-12) permite que se aumente esse caminho óptico até 20 m em incrementos de 1,5 m. Esse acessório aumenta grandemente o intervalo de concentração do instrumento.

É relatado que o fotômetro é sensível a décimos de parte por milhão de substâncias como acrilonitrila, hidrocarbonetos clorados, monóxido de carbono, fosgênio e cianeto de hidrogênio.

Fotômetros Sem Filtro

Fotômetros que não usam qualquer dispositivo de restrição de comprimento de onda são amplamente usados para monitorar fluxos de gases para um único componente.[14] A Figura 16-13 mostra um instrumento não-dispersivo típico projetado para determinar monóxido de carbono em uma mistura gasosa. A célula de referência é um recipiente selado preenchido com gás não-absorvedor; conforme mostrado na figura, a amostra flui através de uma segunda célula que tem mesmo comprimento. A lâmina do modulador (*chopper*) é arranjada de tal modo que os feixes de fontes idênticas são modulados simultaneamente a uma velocidade de cerca de cinco vezes por segundo. A seletividade é obtida preenchendo ambos os compartimentos da *célula sensora* com o gás sendo analisado, monóxido de carbono neste exemplo. As duas câmaras do detector são separadas por um diafragma metálico fino e flexível que serve como uma das placas de um capacitor; a segunda placa está localizada no segundo compartimento do sensor à esquerda.

Na ausência de monóxido de carbono na célula de amostra, as duas câmaras sensoras são aquecidas igualmente pela radiação das duas fontes. Se a amostra contém monóxido de carbono, no entanto, o feixe da direita é um pouco atenuado e a câmara sensora correspondente fica fria em relação à sua contraparte de referência; a conseqüência é um movimento do diafragma para a direita e uma variação na capacitância do capacitor. Essa variação de capacitância é sentida pelo sistema de amplificação, cuja saída alimenta um servomotor que movimenta o atenuador de feixe no feixe de referência até que os dois compartimentos estejam novamente à mesma temperatura. O instrumento opera, assim, como um dispositivo de nulo. O modulador serve para fornecer um sinal de corrente alternada, que é menos sensível ao desvio e ao ruído 1/*f*.

O instrumento é altamente seletivo, porque o aquecimento do gás do sensor ocorre apenas com a estreita porção do espectro que é absorvida pelo monóxido de carbono na amostra. Evidentemente, o dispositivo pode ser adaptado para a determinação de qualquer gás que absorva no infravermelho.

[14] Para uma descrição do uso de medidas infravermelhas em processo, veja M. S. Frant and G. LaButti, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 1331A.

16C-4 Instrumentos Automatizados Para Análise Quantitativa

A Figura 16-14 mostra um esquema de um instrumento controlado por computador projetado especificamente para análise quantitativa no infravermelho. O seletor de comprimento de onda, que consiste de três filtros de cunha montados na forma de um círculo segmentado, é mostrado na Figura 16-14b. O acionamento com motor e o controle potenciométrico permitem seleção rápida controlada pelo computador na região entre 4.000 e 690 cm^{-1} (2,5 a 14,5 μm) com exatidão de 0,4 cm^{-1}. A fonte e o transdutor são semelhantes aos descritos na seção anterior sobre fotômetros de filtro; observe que é usado um modulador de feixe tipo *chopper*. O compartimento de amostra pode ser facilmente adaptado a amostras sólidas, líquidas ou gasosas. O instrumento pode ser programado para determinar a absorbância de uma amostra com múltiplos componentes em vários comprimentos de onda e depois calcular a concentração de cada componente.

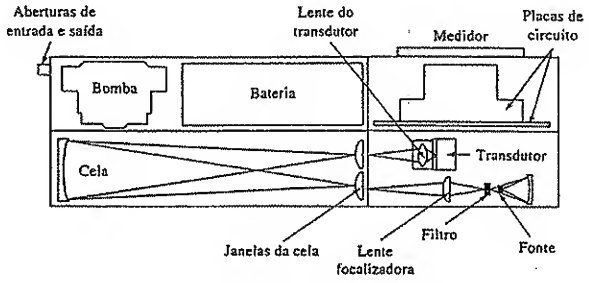


Figura 16-12 Fotômetro infravermelho portátil projetado para análise de gases *(cortesia de The Foxboro Company, Foxboro, MA)*

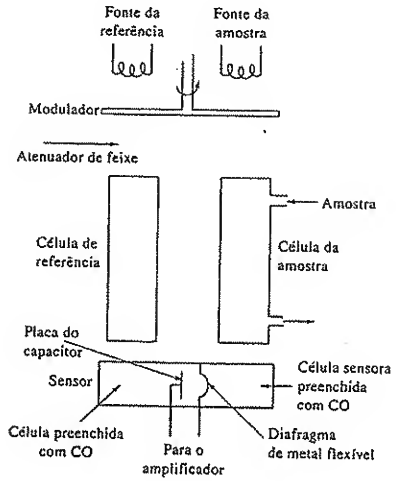


Figura 16-13 Fotômetro infravermelho não-dispersivo para monitorar monóxido de carbono.

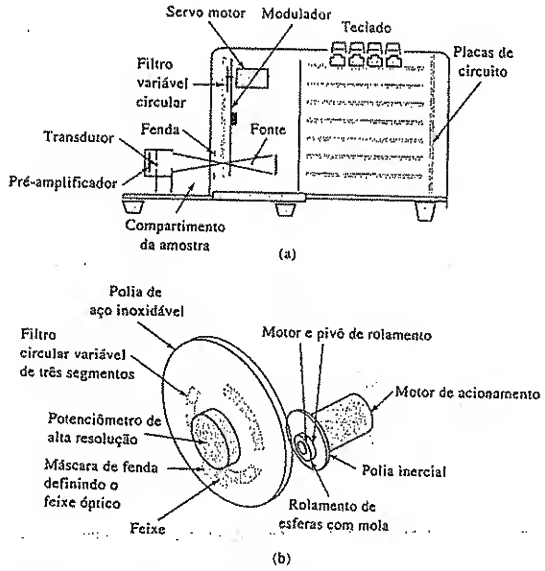


Figura 16-14 Instrumento infravermelho para análise quantitativa (a) Esquema do instrumento; (b) filtro variável circular *(cortesia de The Foxboro Company, Foxboro, MA)*

Biblioteca Central/UEPB

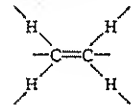
16D QUESTÕES E PROBLEMAS

16-1 O espectro infravermelho de CO mostra um pico de absorção vibracional em 2.170 cm^{-1}.
(a) Qual é a constante de força para a ligação CO?
(b) Em que número de onda o pico correspondente para ^{14}C ocorreria?

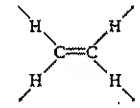
16-2 HCl gasoso apresenta um pico no infravermelho em 2.890 cm^{-1} devido à vibração de estiramento hidrogênio/cloro.
(a) Calcule a constante de força da ligação.
(b) Calcule o número de onda do pico de absorção para DCl supondo que a constante de força seja a mesma que a calculada na parte (a).

16-3 Indique se as vibrações seguintes serão ativas ou inativas no espectro infravermelho.

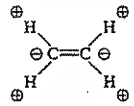
Molécula	Movimento
(a) $CH_3—CH_3$	estiramento C—C
(b) $CH_3—CCl_3$	estiramento C—C
(c) SO_2	Estiramento simétrico
(d) $CH_2=CH_2$	estiramento C—H:



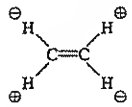
(e) $CH_2=CH_2$ estiramento C—H:



(f) $CH_2=CH_2$ sacudida CH_2:



(g) $CH_2=CH_2$ torção CH_2:



16-4 Calcule a freqüência de absorção que corresponde à vibração de estiramento —C—H, tratando o grupo como uma molécula diatômica C—H. Compare o valor calculado com o intervalo encontrado nas tabelas de correlação (como a mostrada na Figura 17-5). Repita o cálculo para o grupo deuterado.

16-5 O comprimento de onda da vibração fundamental de estiramento O—H é de aproximadamente 1,4 μm. Quais são o número de onda e o comprimento de onda aproximados do pico do primeiro harmônico para o estiramento O—H?

16-6 O comprimento de onda da vibração fundamental de estiramento N—H é de aproximadamente 1,5 μm. Qual é o número de onda aproximado e comprimento de onda do pico do primeiro harmônico para o estiramento N—H?

16-7 O dióxido de enxofre é uma molécula não-linear. Quantos modos vibracionais terá este composto? Quantos picos de absorção espera-se que ele tenha?

16-8 Quais são as vantagens de um instrumento com transformada de Fourier em comparação com um instrumento dispersivo?

16-9 Que comprimento de deslocamento de espelho em um espectrômetro com transformada de Fourier seria necessário para fornecer uma resolução de (a) 0,020 cm^{-1} e (b) 2,0 cm^{-1} ?

16-10 Sabe-se que, à temperatura ambiente (25°C), a maioria das moléculas está no nível de energia vibracional fundamental ($v = 0$).
(a) Use a equação de Boltzmann (Equação 8-1) para calcular as razões entre as popúlações de estados excitado e fundamental para HCl: $N(v = 1)/N(v = 0)$ e $N(v = 2)/N(v = 0)$. A freqüência vibracional fundamental de HCl ocorre em 2.885 cm^{-1}.
(b) Use os resultados da parte (a) para prever a intensidade relativa das transições de $v = 1$ a 2 e $v = 2$ a 3 em relação à intensidade da transição $v = 0$ a 1.

16-11 Os primeiros instrumentos infravermelhos com transformada com Fourier usavam três sistemas interferométricos diferentes. Descreva brevemente como é possível simplificar os sistemas ópticos em instrumentos mais modernos.

16-12 Em uma certa análise de traços obtidos por instrumentos infravermelho com transformada de Fourier, uma série de 16 interferogramas foi coletada. A relação sinal-ruído associada com um pico espectral particular foi aproximadamente 5/1. Quantos interferogramas teriam que ser coletados e sua média calculada para se obter $S/R = 50/1$?

16-13 Se um interferômetro de Michelson tem uma velocidade de espelho de 1,00 cm/s, qual será a freqüência no transdutor devido à luz que sai da fonte em: (a) 1.700 cm^{-1} ? (b) 1.710 cm^{-1} ? (c) 1.715 cm^{-1} ?

Capítulo
17

Aplicações da Espectrometria no Infravermelho

A espectrometria infravermelha moderna é uma ferramenta versátil que é aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. Como mostrado na Tabela 17-1, suas aplicações caem em três categorias principais baseadas nas três regiões espectrais do infravermelho. A região mais amplamente utilizada é o infravermelho médio, que vai de 670 a 4.000 cm^{-1} (2,5 a 14,9 μm). Aqui, espectros de absorção, reflexão e emissão são utilizados tanto para análise qualitativa como quantitativa. A região do infravermelho próximo, de 4.000 a 14.000 cm^{-1} (0,75 a 2,5 μm), também encontra uso considerável para determinações quantitativas de rotina de certas espécies, como água, dióxido de carbono, hidrocarbonetos de baixa massa molecular, nitrogênio amínico e muitos outros compostos simples que são de interesse na agricultura e na indústria. Essas determinações geralmente estão baseadas em medidas de reflectância difusa de amostras sólidas ou líquidas não-tratadas ou estudos de transmissão de gases. O uso primário da região do infravermelho próximo tem sido para a determinação de estruturas de espécies inorgânicas ou organometálicas, baseado em medidas de absorção.

Neste capítulo, primeiramente focalizaremos os usos da espectroscopia de absorção e reflexão na região do infravermelho médio para investigações estruturais de compostos moleculares, particularmente compostos orgânicos e espécies de interesse em bioquímica. Examinaremos, então, com menor detalhamento, algumas das outras aplicações listadas na Tabela 17-1.

17A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO

As espectrometrias de absorção e reflexão no infravermelho médio são ferramentas fundamentais para a determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas.[1] Nesta seção, examinaremos as aplicações da absorção no infravermelho médio. A Seção 17B é dedicada às medidas de reflectância no infravermelho médio.

17-1 Manuseio das Amostras

Como já vimos em capítulos anteriores, os espectros moleculares no ultravioleta e visível são obtidos mais convenientemente a partir de soluções diluídas do analito. Medidas de absorbância no intervalo ótimo são obtidas por ajuste da concentração ou comprimento da célula. Infelizmente, esse procedimento freqüentemente não é aplicável para a espectroscopia no infravermelho, porque não há bons solventes transparentes na região de interesse. Conseqüentemente, o manuseio das amostras é a parte mais difícil e demorada de uma análise espectrométrica no infravermelho.[2] Nesta seção, delinearemos algumas das técnicas comuns para a pre-

[1] Para leitura suplementar, veja N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd. ed. New York: Academic Press, 1990; A. L. Smith, *Applied Infrared Spectroscopy*, New York: Wiley, 1979; R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th. ed., Chapter 3. New York: Wiley, 1991.

[2] Veja T. J. Porro and S. C. Pattacini, *Spectroscopy*, 1993, *8*(7), 40; *Ibid.*, *8*(8). 39; A. L. Smith, *Applied Infrared Spectroscopy*, Chapter 4. New York: Wiley, 1979; *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, P. B. Coleman, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.

TABELA 17-1 Principais Aplicações da Espectroscopia no Infravermelho

Regiões Espectrais	Tipo de Medida	Tipo de Análise	Tipo de Amostra
Infravermelho próximo	Reflectância difusa	Quantitativa	Materiais comerciais sólidos ou líquidos
	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
Infravermelho médio	Absorção	Qualitativa	Compostos puros sólidos, líquidos ou gasosos
		Quantitativa	Misturas complexas gasosas, líquidas ou sólidas
		Cromatográfica	Misturas complexas gasosas, líquidas ou sólidas
	Reflectância	Qualitativa	Compostos puros sólidos ou líquidos
	Emissão	Quantitativa	Amostras atmosféricas
Infravermelho distante	Absorção	Qualitativa	Espécies puras inorgânicas ou organometálicas

paração de amostras para medidas de absorção no infravermelho.

Gases

O espectro de um líquido de ponto de ebulição baixo ou gás pode ser obtido expandindo-se a amostra em uma célula cilíndrica evacuada dotada de janelas apropriadas. Para esse propósito, uma variedade de células cilíndricas está disponível, com caminhos ópticos que vão de alguns centímetros a 10 m ou mais. Os caminhos ópticos mais longos são obtidos em células compactas com superfícies internas refletoras, de modo que o feixe faz numerosas passagens pela amostra antes de sair da célula.

Soluções

Quando possível, um modo conveniente de se obter um espectro infravermelho é em soluções com concentração conhecida da amostra, assim como geralmente é feito na espectrofotometria ultravioleta/visível. Essa técnica é um tanto limitada em suas aplicações, no entanto, pela disponibilidade de solventes transparentes em regiões significativas do infravermelho.

Solventes. A Figura 17-1 mostra os solventes mais comuns empregados em estudos de compostos orgânicos no infravermelho. É evidente que nenhum solvente é transparente em toda a região do infravermelho médio.

Água e alcoóis são pouco usados, não apenas porque absorvem fortemente, mas também porque atacam os haletos de metais alcalinos, os materiais mais usados como janelas de células. Pelas mesmas razões, deve-se tomar cuidado em secar os solventes mostrados na Figura 17-1 antes do uso.

Células. Devido à tendência dos solventes em absorver, as células para infravermelho normalmente são muito mais estreitas (0,01 a 1 mm) que as usadas nas regiões ultravioleta e visível. Em geral, os caminhos ópticos na região do infravermelho requerem concentrações de amostras de 0,1 a 10%. As células são com freqüência desmontáveis, com separadores de Teflon para permitir variação no caminho óptico (veja Figura 17-2). Células com caminho óptico fixo podem ser preenchidas ou esvaziadas com uma seringa hipodérmica.

Janelas de cloreto de sódio são as mais usadas; no entanto, suas superfícies eventualmente ficam embaçadas devido

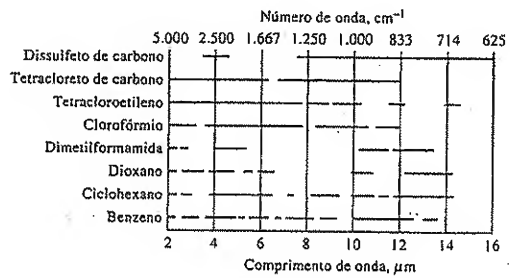


Figura 17-1 Solventes para espectroscopia no infravermelho. As linhas horizontais indicam as regiões úteis.

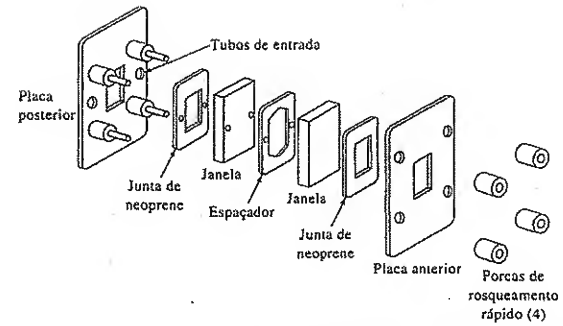


Figura 17-2 Vista expandida de uma célula desmontável usada no infravermelho para amostras líquidas. Espaçadores de Teflon com espessuras de 0,015 a 1 mm estão disponíveis *(cortesia de Perkin-Elmer, Norwalk, CT)*

à absorção de umidade. Um polimento com pó para essa finalidade faz com que retornem às suas condições originais.

A Figura 17-3 mostra como a espessura b de células para infravermelho muito estreitas pode ser determinada. A figura superior é um registro obtido inserindo-se uma célula vazia no feixe de amostra. O feixe de referência neste caso passa diretamente ao monocromador. O padrão regular de máximos e mínimos constitui-se em uma franja de interferência. Os máximos ocorrem quando a radiação refletida nas duas superfícies internas da célula percorreu uma distância que é um múltiplo inteiro N do comprimento de onda da radiação que foi transmitida sem reflexão. Uma interferência construtiva acontece sempre que o comprimento de onda seja igual a $2b/N$, isto é,

$$\frac{2b}{N} = \lambda \qquad (17\text{-}1)$$

Como mostrado na Figura 17-3b, o número de franjas de interferência ΔN entre dois comprimentos de onda conhecidos λ_1 e λ_2 é contado e introduzido na equação

$$\Delta N = \frac{2b}{\lambda_1} - \frac{2b}{\lambda_2}$$
$$= 2b\bar{\nu}_1 - 2b\bar{\nu}_2$$

ou

$$b = \frac{\Delta N}{2(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)} \qquad (17\text{-}2)$$

Deve ser evidenciado que as franjas de interferência não são vistas quando uma célula está cheia de líquido, porque os índices de refração da maioria dos líquidos são próximos daquele do material da janela; a reflexão é, então, reduzida (Equação 6-15). Por outro lado, a interferência pode ser observada entre 2.800 e 2.000 cm^{-1} na Figura 16-1. Aqui, a amostra é um filme de poliestireno, que tem um índice de refração consideravelmente diferente do ar, resultando em uma reflexão significativa nas duas faces do filme. A Equação 17-2 é muito usada para calcular a espessura de filmes finos de polímeros.

Líquidos

Quando a quantidade de uma amostra líquida é pequena ou quando um solvente apropriado não está disponível, é prática comum obter-se o espectro do líquido puro. Aqui, somente um filme muito fino apresenta caminho óptico suficientemente pequeno para produzir um espectro satisfató-

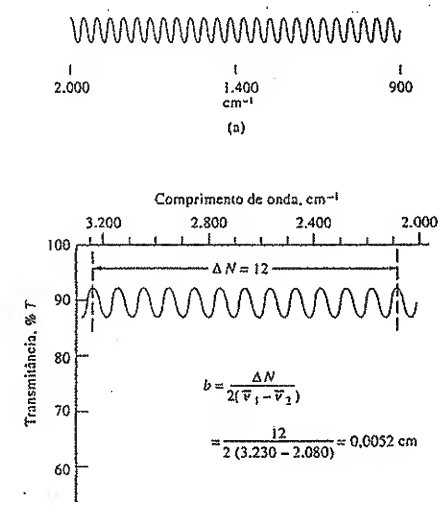


Figura 17-3 (a) Registro real com uma célula vazia no feixe de amostra. (b) Ilustração do cálculo do caminho óptico b.

rio. Em geral, uma gota do líquido puro é espremida entre duas placas de sal de rocha para produzir uma camada com espessura de 0,01 mm ou menos. As duas placas, mantidas juntas por capilaridade, são montadas na trajetória do feixe. Evidentemente, tal técnica não fornece dados de transmitância reprodutíveis, mas os espectros resultantes são normalmente satisfatórios para investigações qualitativas. Amostras de líquidos puros podem conter água suficiente para embaçar as placas de sal e tornar necessário um polimento periódico das mesmas.

Sólidos

A maior parte dos compostos orgânicos apresenta numerosos picos de absorção na região do infravermelho médio, e encontrar um solvente que não tenha picos que se superpõem é quase impossível. Por isso, os espectros são freqüentemente obtidos com dispersões do sólido em uma matriz sólida ou líquida. Geralmente, nessas técnicas, a amostra precisa ser moída até que o tamanho das partículas seja menor que o comprimento de onda da radiação, para evitar os efeitos de espalhamento de radiação.

Pastilhamento. Uma das técnicas mais populares para o manuseio de amostras sólidas é o pastilhamento (*pelleting*, em inglês) com KBr (outros haletos de metais alcalinos também têm sido usados). Esses sais (haletos) têm a propriedade de fluxo a frio, no qual eles ficam transparentes ou translúcidos, quando uma pressão suficiente é aplicada aos materiais finamente pulverizados. Ao se usar essa técnica, um miligrama ou menos da amostra finamente moída é misturado com cerca de 100 mg de pó de brometo de potássio seco. A mistura pode ser feita com almofariz e pistilo ou, ainda melhor, em um pequeno moinho de bolas. A mistura é, então, prensada em um molde especial entre 10.000 a 15.000 libras por polegada quadrada produzindo um disco transparente. Os melhores resultados são obtidos se o disco for formado sob vácuo para eliminar ar ocluído. O disco é, então, posicionado no feixe do instrumento para exame espectroscópico. Os espectros resultantes freqüentemente exibem bandas em 3.450 e 1.640 cm^{-1} (2,9 e 6,1 μm) devido à umidade absorvida.

Com muitos compostos, o pastilhamento com KBr produz espectros excelentes que aparecem em muitos catálogos espectrais. Sendo iônico, o KBr transmite na maior parte da região do infravermelho, com corte inferior em cerca de 400 cm^{-1}. O iodeto de césio absorve abaixo de 200 cm^{-1} e é, às vezes, usado devido à sua maior transparência em freqüências baixas.

Dispersões. Os espectros no infravermelho de sólidos que não são solúveis em um solvente transparente no infravermelho ou que não podem ser convenientemente transformadas em pastilhas com KBr são obtidos dispersando-se o analito em um óleo mineral ou hidrocarboneto fluorado *dispersantes*. As dispersões são feitas moendo-se 2 a 5 mg da amostra finamente pulverizada (tamanho das partículas < 2 μm) na presença de uma ou duas gotas de um óleo de hidrocarboneto pesado (Nujol). Se as bandas de hidrocarboneto podem interferir, o Fluorolube, um polímero halogenado, pode ser usado. Em ambos os casos, a dispersão resultante é examinada como um filme entre placas salinas planas.

Outros Métodos para Sólidos. O comportamento de sólidos no infravermelho pode também ser obtido por técnicas de reflectância e pelo método fotoacústico. Esses espectros são freqüentemente semelhantes aos espectros de absorção e fornecem a mesma espécie de informação. Essas técnicas são discutidas nas Seções 17B e 17C.

17A-2 Análise Qualitativa

O uso generalizado da espectroscopia na região do infravermelho médio por químicos de bancada para a identificação de compostos orgânicos começou no fim dos anos 1950 com o aparecimento no mercado de espectrofotômetros dispersivos de feixe duplo com registradores baratos e de fácil uso que produzem espectros na região de 5.000 a 670 cm^{-1} (2 a 15 μm). O aparecimento desse tipo de instrumento (bem como espectrômetros de ressonância magnética nuclear e de massa) revolucionou o modo como os químicos passaram a identificar espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. Subitamente, o tempo necessário para se fazer uma determinação estrutural foi reduzido por um fator de dez, cem ou mesmo mil.

A Figura 17-4 mostra quatro espectros típicos obtidos com um instrumento dispersivo de feixe duplo de baixo custo. A identificação de um composto orgânico a partir de um espectro desse tipo é um processo de duas etapas. A primeira envolve a determinação de quais grupos funcionais são mais prováveis de estarem presentes examinando-se a *região de freqüência de grupos*, em cerca de 3.600 a 1.200 cm^{-1} (veja Figura 17-4). A segunda etapa envolve uma comparação detalhada do espectro do composto desconhecido com os espectros de compostos puros que contêm todos os grupos funcionais encontrados na primeira etapa. Aqui, a região de individualização ou de *impressão digital* (*fingerprint region*, em inglês), de 1.200 a 600 cm^{-1}, é particularmente útil porque pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na aparência e na distribuição dos picos de absorção nessa região. Conseqüentemente, uma estreita semelhança entre dois espectros na região de impressão digital (bem como nas outras) constitui-se em evidência quase certa da identidade dos compostos que produziram os espectros.

Freqüências de Grupos

Já mencionamos que as freqüências aproximadas (ou números de onda), nas quais um grupo funcional orgânico, como C═O, C═C, C—H, C≡C ou O—H, absorvem radiação infravermelha, podem ser calculadas a partir das massas dos átomos e das constantes de força das ligações entre eles (Equações 16-13 e 16-14). Essas freqüências, chamadas *freqüências de grupos*, são raramente invariantes devido a interações com outras vibrações associadas a um ou ambos os átomos componentes do grupo. Por outro lado, tais efeitos de interação são normalmente pequenos; como resultado, um intervalo de freqüências pode se atribuído, dentro do qual é altamente provável que o pico de absorção de um dado grupo funcional seja encontrado. A Tabela 17-2 lista freqüências de grupos para vários grupos funcionais comuns. Uma apresentação mais detalhada é encontrada na Tabela de Correlação mostrada na Figura 17-5.[3] Observe que, enquanto a maior parte das freqüências de grupos cai na região de 3.600 a 1.250 cm^{-1}, algumas poucas caem na região de impressão digital. Estas incluem a vibração de estiramento C—O—C em cerca de 1.200 cm^{-1} e a vibração de estiramento C—Cl de 700 a 800 cm^{-1}.

[3] Outras tabelas de correlação podem ser encontradas em R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th. ed., pp. 158-163. New York: Wiley, 1991.

Várias freqüências de grupos são identificadas nos quatro espectros da Figura 17-4. Todos os espectros contêm um pico em 2.900 a 3.000 cm^{-1}, que corresponde a uma vibração de estiramento C—H de um ou mais grupos alcano (veja Tabela 17-2). Os dois picos em cerca de 1.375 e 1.450 cm^{-1} são também freqüências características do grupo C—H e resultam de vibrações de deformação angular na molécula. O espectro 17-4c ilustra a freqüência de grupo para um estiramento O—H em cerca de 3.200 cm^{-1}, bem como as freqüências de grupos alcano (estes picos também estão presentes no espectro do *n*-hexanal mostrado na Figura 16-11). Finalmente, a freqüência de grupo característica de uma vibração de estiramento C—Cl é mostrada a cerca de 800 cm^{-1} no espectro 17-4d.

As freqüências de grupo e as tabelas de correlação permitem estimativas inteligentes sobre quais grupos funcionais provavelmente estão presentes em uma molécula. Geralmente, é impossível identificar sem erros tanto as origens de todos os picos em um dado espectro como a identidade exata da molécula. Em vez disso, as freqüências de grupos e

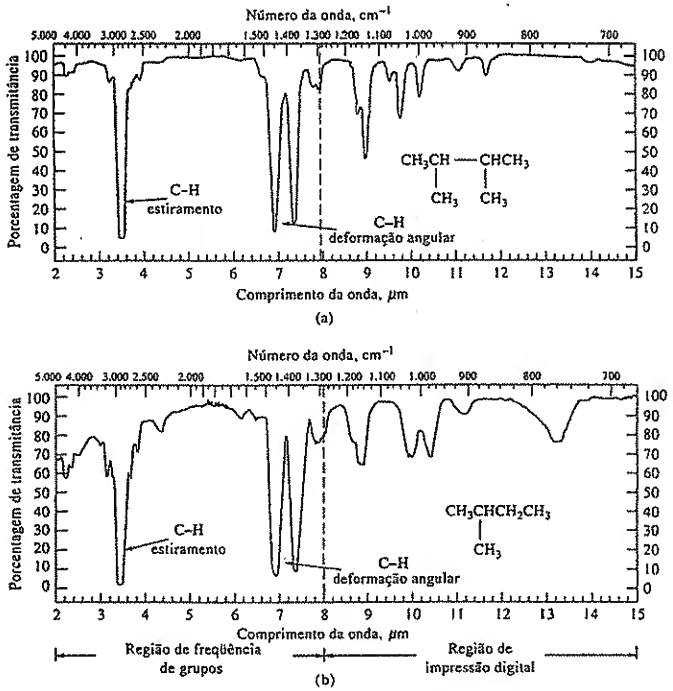


Figura 17-4 Freqüências de grupo e regiões características de impressões digitais (*finger prints*) no espectro infravermelho médio *(de R. M. Roberts, J. C. Gilbert, L. B. Rodewald, and A. S. Wingrove,* Modern Experimental Organic Chemistry, *4th. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1985; com permissão)*

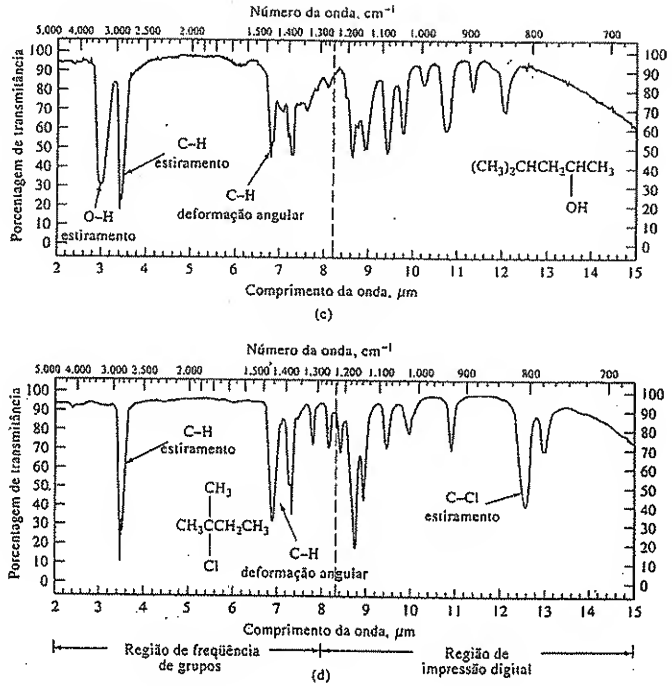


Figura 17-4 Continuação

as tabelas de correlação servem como ponto de partida no processo de identificação.

A Região de "Impressão Digital"

Pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção nesta região do espectro, que se estende de cerca de 1.200 a 700 cm^{-1} (8 a 14 μm). Em conseqüência, uma semelhança estreita entre dois espectros nesta região de impressões digitais (bem como nas outras) constitui-se em forte evidência da identidade dos compostos que produziram os espectros. A maioria das ligações simples provoca bandas de absorção nessas freqüências; como as suas energias são semelhantes, interações fortes ocorrem entre ligações vizinhas. As bandas de absorção são assim compostas por essas várias interações e dependem da estrutura geral do arcabouço da molécula. A interpretação exata de espectros nem sempre é possível por causa da complexidade dos espectros; por outro lado, é esta complexidade que conduz à individualização e à conseqüente utilidade dessa região para propósitos de identificação final.

As Figuras 17-4a e 17-4b ilustram a característica única dos espectros no infravermelho, principalmente na região de impressão digital. As duas moléculas diferem apenas por um grupo metila e, no entanto, os espectros diferem significativamente em suas aparências na região de impressões digitais.

Conforme mostrado na Figura 17-5, uma série de grupos inorgânicos, como sulfato, fosfato, nitrato e carbonato, absorvem na região de impressão digital (< 1.200 cm^{-1} ou > 8,3 μm).

Limitações no Uso da Tabelas de Correlação

O estabelecimento indubitável da identidade ou da estrutura de um composto dificilmente é possível apenas a partir das tabelas de correlação. Aparecem incertezas principalmente devido a freqüências de grupos superpostas, variações espectrais devidos ao estado físico da amostra (isto é, se esta é uma solução, dispersão, pastilha e assim por diante) e limitações instrumentais.

Ao se usar as freqüências de grupos, é essencial que todo o espectro, em vez de uma pequena parte isolada, seja considerado e inter-relacionado. Uma interpretação baseada em uma parte do espectro deveria ser confirmada ou rejeitada pelo estudo de outras regiões.

TABELA 17-2 Tabela Resumida de Freqüências de Grupos para Grupos Orgânicos

Ligação	Tipo de Composto	Intervalo de Freqüência, cm^{-1}	Intensidade
C—H	Alcanos	2.850–2.970	Forte
		1.340–1.470	Forte
C—H	Alcenos	3.010–3.095	Média
		675–995	Forte
C—H	Alcinos (—C≡C—H)	3.300	Forte
C—H	Anéis aromáticos	3.010–3.100	Média
		690–900	Forte
O—H	Alcoóis e fenóis monoméricos	3.590–3.650	Variável
	Alcoóis e fenóis com ligações hidrogênio	3.200–3.600	Variável, às vezes alargada
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3.500–3.650	Média
	Ácidos carboxílicos com ligações de hidrogênio	2.500–2.700	Alargada
N—H	Aminas, amidas	3.300–3.500	Média
C=C	Alcenos	1.610–1.680	Variável
C=C	Anéis aromáticos	1.500–1.600	Variável
C≡C	Alcinos	2.100–2.260	Variável
C—N	Aminas, amidas	1.180–1.360	Forte
C≡N	Nitrilas	2.210–2.280	Forte
C—O	Alcoóis, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1.050–1.300	Forte
C=O	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1.690–1.760	Forte
NO_2	Nitro compostos	1.500–1.570	Forte
		1.300–1.370	Forte

Resumindo, as tabelas de correlação servem apenas como guias para um estudo posterior mais cuidadoso. Várias monografias excelentes descrevem detalhadamente as características de absorção de grupos funcionais.[4] Um estudo dessas características, bem como de outras propriedades físicas da amostra, podem permitir a identificação inequívoca. A espectroscopia no infravermelho, quando usada em conjunto com outros métodos, como espectrometria de massa, ressonância magnética nuclear e análise elementar, normalmente torna possível a identificação positiva de uma espécie.

Catálogos de Espectros

Como já apontado, as tabelas de correlação dificilmente bastam para a identificação positiva de um composto orgânico a partir do seu espectro infravermelho. Há, no entanto, vários catálogos de espectros no infravermelho disponíveis que ajudam uma identificação qualitativa fornecendo espectros de um grande número de compostos puros para comparação. A busca manual em catálogos de espectros grandes é lenta e tediosa. Por essa razão, sistemas de busca por computador têm sido amplamente usados nos últimos anos.

Sistemas de Busca por Computador[5]

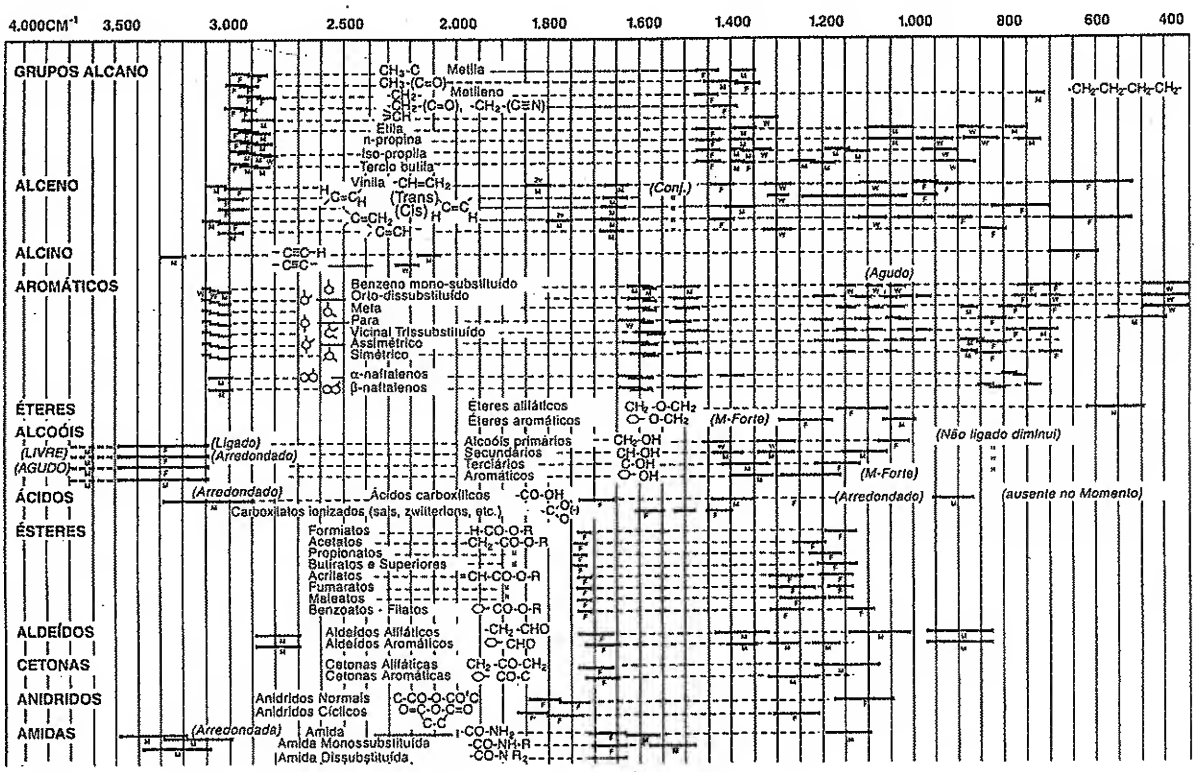
Hoje, todos os fabricantes de instrumentos oferecem sistemas de busca para auxiliar o químico a identificar compostos a partir de dados armazenados de espectros no infravermelho. As posições e os tamanhos relativos de picos no espectro do analito são determinados e armazenados na memória para fornecer um perfil de picos, que pode então ser comparado com perfis de compostos puros armazenados em discos magnéticos de alta densidade ou discos *laser*. O computador, então, compara os perfis e imprime uma lista de compostos que têm espectros similares ao do analito. Normalmente, o espectro do analito e o de cada substância potencialmente semelhante podem ser mostrados simultaneamente no monitor do computador para comparação (veja Figura 17-6). Os bancos de memória desses instrumentos são capazes de armazenar perfis de cerca de cem mil compostos puros.

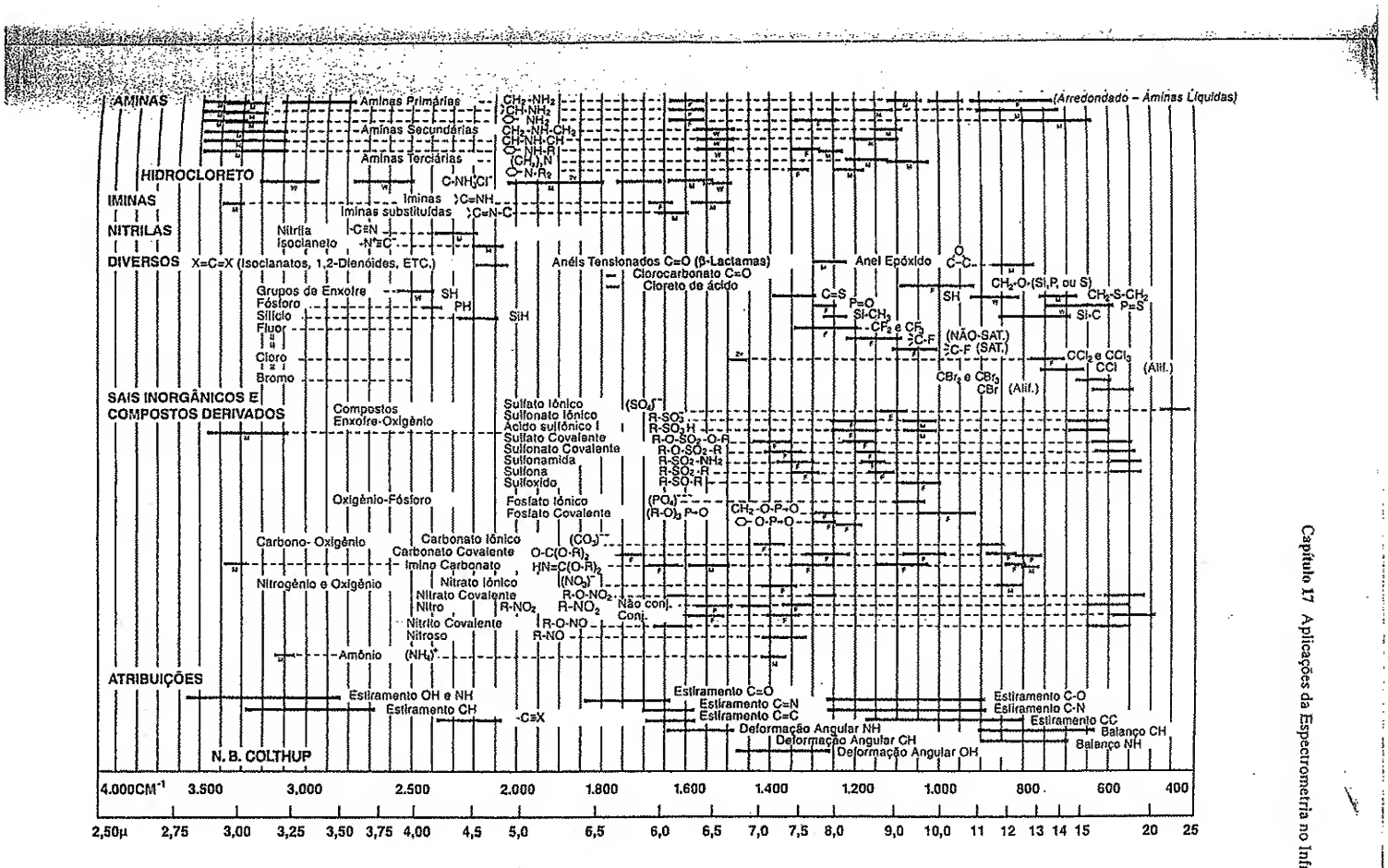
Em 1980, os registros de espectros no infravermelho Sadtler Standard Infrared Collection e a Sadtler Commercial Infrared Collection tornaram-se disponíveis em pacotes de *software*. Atualmente, essa biblioteca contém mais de 130 mil espectros. Estão incluídos 9.200 espectros em fase de vapor, 59 mil em fase condensada de compostos puros e 53 mil de produtos comerciais, como monômeros, polímeros, surfactantes, adesivos, inorgânicos, plastificantes, fármacos, drogas e muitos outros. Vários fabricantes de instrumentos com

[4] N. B. Colthup, L. N. Daly, and S. E. Wilberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed. New York: Academic Press, 1990; H. A. Szymanski, *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1964; R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5a. ed., Capítulo 3. New York: Wiley, 1991.

[5] Veja W. O. George and H. Willis, *Computer Methods in UV, Visible, and IR Spectroscopy*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990; W. A. Warr, *Anal. Chem.*, 1993, *65*, 1045A, 1087A; G. W. Small, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 535A.

Figura 17-5 Tabela de Correlação *(extraída de N. B. Colthup,* J. Optical Soc. Am., 1950, 40, *397; com permissão)*





Legenda:
W = fraca intensidade
M = média intensidade
F = forte intensidade
2V = harmônicos

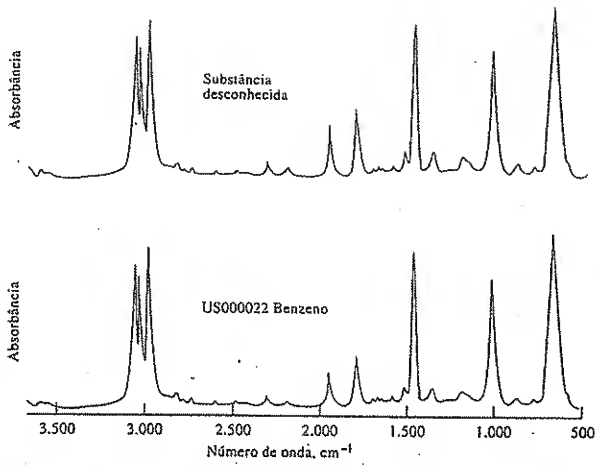


Figura 17-6 Registro do espectro de uma substância desconhecida e da melhor coincidência, de um relatório de busca *(cortesia de Sadtler Research Laboratories, Bio-Rad Division, Philadelphia, PA.)*

transformada de Fourier agora incorporam esses pacotes nos computadores dos seus instrumentos, criando assim bibliotecas de infravermelho de mais de 100 mil compostos disponíveis instantaneamente.

O algoritmo Sadtler consiste em um sistema de busca no qual o espectro da substância desconhecida é primeiramente codificado de acordo com a posição do pico de absorção mais intenso; após, cada banda adicional forte (% T < 60%) em 10 regiões de largura de 200 cm^{-1} entre 4.000 a 2.000 cm^{-1} são codificadas pelas suas posições. Finalmente, as bandas fortes em 17 regiões de largura de 100 cm^{-1} entre 2.100 a 400 cm^{-1} são codificadas do mesmo modo.[6] Os compostos na biblioteca são codificados similarmente. Os dados são organizados pela localização da banda mais intensa, sendo que apenas os compostos que têm a mesma banda mais intensa são considerados em qualquer identificação da amostra. Esse procedimento é rápido e produz uma lista de coincidências potenciais em pouco tempo. Por exemplo, aproximadamente 40 s são necessários para se fazer uma busca em uma biblioteca de 25 mil compostos por esse método.

17A-3 Aplicações Quantitativas

Os métodos quantitativos de absorção no infravermelho diferem um pouco dos métodos espectroscópicos no ultravioleta/visível devido à maior complexidade dos espectros, à largura menor das bandas e às limitações instrumentais dos aparelhos no infravermelho. Dados quantitativos obtidos com instrumentos dispersivos são de qualidade significativamente inferior aos obtidos com espectrofotômetros no ultravioleta/visível. A precisão e a exatidão das medidas com instrumentos com transformada de Fourier são distintamente melhores que as de instrumentos dispersivos. Uma atenção meticulosa aos detalhes é, no entanto, essencial para se obter resultados com boa qualidade.[7]

Desvios da Lei de Beer

Com radiação infravermelha, os desvios instrumentais da lei de Beer são mais comuns que nos comprimentos de onda ultravioleta e visível, porque as bandas de absorção no infravermelho são relativamente estreitas. Além disso, com instrumentos dispersivos, a baixa intensidade das fontes e baixa sensibilidade dos detectores nessa região requer o uso de aberturas de fenda de monocromador relativamente grandes; assim, as larguras de banda usadas são freqüentemente da mesma ordem de grandeza das larguras dos picos de absorção. Já mencionamos (Seção 13B-2) que essa combinação de circunstâncias normalmente conduz a uma relação não-linear entre absorbância e concentração. Curvas de calibração, determinadas empiricamente, são assim freqüentemente necessárias para um trabalho quantitativo.

[6] Para uma descrição mais completa desse sistema, veja R. H. Shaps and J. F. Sprouse, *Ind. Res. and Dev.*, 1981, *23*, 168.

[7] Para discussões sobre análises quantitativas com instrumentos de transformada de Fourier, veja P. R. Griffiths and J. A. deHaseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Chapter 10. New York: Wiley, 1986; T. Hirschfeld, in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, J. Ferraro and L. Basile, Eds., Vol. 2, p. 193-239. New York: Academic Press, 1979.

Medidas de Absorbância

Células casadas para solvente e solução são normalmente usadas nas regiões ultravioleta e visível e a absorbância medida é obtida da relação

$$A = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}}$$

O uso de um solvente em uma célula casada como um absorvedor de referência tem a vantagem de compensar os efeitos de perda de radiação devido à reflexão nas várias interfaces, espalhamento e absorção pelo solvente e absorção pelas paredes dos recipientes. Essa técnica é poucas vezes prática para medidas na região do infravermelho, devido à dificuldade em se obter células cujas características de transmissão sejam idênticas. A maioria das células para infravermelho tem caminhos ópticos muito pequenos, que são difíceis de se duplicar exatamente. Além disso, as janelas das células são prontamente atacadas por contaminantes na atmosfera e no solvente; assim, suas características de transmissão mudam continuamente com o uso. Por essas razões, um absorvente de referência é totalmente dispensado em trabalhos no infravermelho, e a intensidade da radiação que passa pela amostra é simplesmente comparada com a do feixe não-obstruído. Em qualquer caso, a transmitância é sempre menor que 100%, mesmo em regiões do espectro em que não ocorre absorção pela amostra (veja Figura 17-4).

Para trabalhos quantitativos, é necessário fazer-se correções para o espalhamento e a absorção do solvente e da célula. Dois métodos são usados. No procedimento chamado *com célula/sem célula*, espectros do solvente puro e da solução do analito são obtidos sucessivamente em relação ao feixe de referência não-obstruído. A mesma célula é usada para ambas as medidas. A transmitância de cada solução em relação ao feixe de referência é, então, determinada em um máximo de absorção do analito. Essas transmitâncias podem ser escritas como

$$T_0 = P_0/P_r$$

e

$$T_s = P/P_r$$

onde P_r é a potência do feixe não-obstruído e T_0 e T_s são as transmitâncias do solvente e da solução do analito, respectivamente, em relação a essa referência. Se P_r fica constante durante as duas medidas, então a transmitância da amostra em relação ao solvente pode ser obtida pela divisão das duas equações, isto é,

$$T = T_s/T_0 = P/P_0$$

Um modo alternativo de se obter P_0 e T é o método da *linha de base*, no qual supõe-se que a transmitância do solvente permaneça constante ou, pelo menos, varie linearmente entre os ombros do picos de absorção. Essa técnica é demonstrada na Figura 17-7.

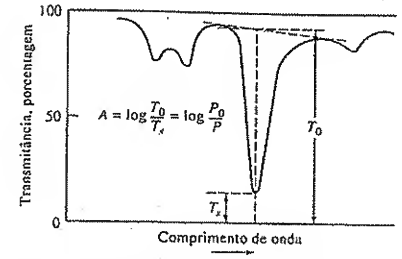


Figura 17-7 Método da linha de base para a obtenção da absorbância.

Aplicações Típicas

Com exceção de moléculas homonucleares, todas as espécies orgânicas e inorgânicas absorvem na região do infravermelho; assim, a espectrofotometria nessa região oferece o potencial de determinar um número muito grande de substâncias. Mais ainda, a individualidade de um espectro infravermelho conduz a um grau de especificidade que é igualado ou excedido por poucos outros métodos analíticos. Esta especificidade tem encontrado aplicação principalmente na análise de misturas de compostos orgânicos estreitamente semelhantes. Dois exemplos que exemplificam essas aplicações são apresentados a seguir.

Análise de uma Mistura de Hidrocarbonetos Aromáticos. Uma aplicação típica da espectroscopia quantitativa no infravermelho envolve a resolução de isômeros C_8H_{10} em uma mistura que inclui *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno e etilbenzeno. Os espectros de absorção dos componentes individuais no intervalo de 12 a 15 μm são mostrados na Figura 17-8; o solvente é ciclohexano. Os picos úteis para a determinação dos componentes individuais aparecem em 13,47, 13,01, 12,58 e 14,36 μm, respectivamente. Infelizmente, no entanto, a absorbância de uma mistura em qualquer desses comprimentos de onda não é determinada inteiramente pela concentração de apenas um componente, devido à superposição de bandas de absorção. Assim, as absortividades molares de cada um dos quatro compostos precisam ser determinadas nos quatro comprimentos de onda. Depois, quatro equações simultâneas podem ser escritas para permitir o cálculo da concentração de cada espécie a partir de quatro medidas de absorbância (veja p. 312). O uso do computador facilita estes cálculos.

Quando a relação entre absorbância e concentração não é linear (como ocorre freqüentemente na região do infravermelho), as manipulações algébricas associadas à análise de vários componentes tendo picos de absorção superpostos são consideravelmente mais complexas.[8]

[8] Veja C. L. Lin, *et al.*, *Appl. Spectrosc.*, 1979, *33*, 481, 487; D. M. Haaland and R. G. Easterling, *Ibid.*, 1980, *34*, 539; 1982, *36*, 665.

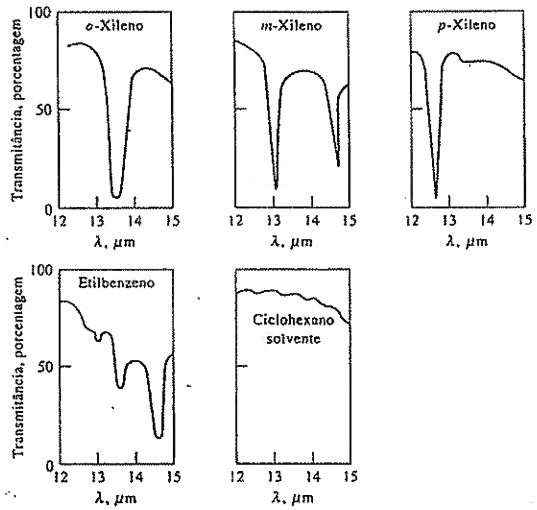


Figura 17-8 Espectros de isômeros C_8H_{10} em ciclohexano.

Determinação de Contaminantes do Ar. A recente proliferação de normas governamentais com respeito a contaminantes atmosféricos criou a necessidade do desenvolvimento de métodos sensíveis, rápidos e altamente específicos para uma variedade de compostos químicos. Os métodos de absorção na região do infravermelho parecem ser apropriados a essa necessidade mais que qualquer outra ferramenta analítica.

A Tabela 17-3 demonstra o potencial da espectroscopia no infravermelho para a análise de misturas de gases. A amostra-padrão de ar contendo cinco espécies em concentrações conhecidas foi analisada com o instrumento computadorizado mostrado na Figura 16-14; uma célula de gás de 20 m foi usada. Os dados foram impressos em um ou dois minutos após a injeção da amostra.

A Tabela 17-4 mostra aplicações potenciais dos fotômetros infravermelhos de filtro (como o mostrado na Figura 16-12) para determinações quantitativas de várias substân-

TABELA 17-3 Exemplo de Análise no Infravermelho de Contaminantes do Ar*

Contaminantes	Conc., ppm	Encontrado, ppm	Erro Relativo, %
Monóxido de carbono	50	49,1	1,8
Metiletilcetona	100	98,3	1,7
Álcool metílico	100	99,0	1,0
Óxido de etileno	50	49,9	0,2
Clorofórmio	100	99,5	0,5

*Cortesia de The Foxboro Company, Foxboro, MA.

cias na atmosfera, com a finalidade de adequação com as regras da Occupational Safety and Health Administration (OSHA).

Entre os mais de 400 compostos para os quais os limites de exposição foram estabelecidos pela OSHA, mais da metade aparentemente têm características de absorção apropriadas para determinação por fotômetros de filtro ou espectrofotômetros infravermelho. Obviamente, entre estes compostos absorventes, são esperadas superposições de picos; no entanto, o método ainda fornece um grau de seletividade moderado.

Desvantagens e Limitações dos Métodos Quantitativos no Infravermelho

Várias desvantagens acompanham a aplicação de métodos no infravermelho para análise quantitativa. Dentre elas, estão a freqüente não-obediência à lei de Beer e a complexidade dos espectros; esta última aumenta a probabilidade de superposição de picos de absorção. Adicionalmente, a pequena largura dos picos e os efeitos de radiação espúria tornam as medidas de absorbância criticamente dependentes da largura de fenda e do ajuste do comprimento de onda. Finalmente, as células estreitas exigidas para várias análises são de uso inconveniente e podem levar a incertezas analíticas significativas. Por essas razões, os erros analíticos associados a uma análise no infravermelho quantitativa freqüentemente não podem ser reduzidos ao nível associado aos métodos no ultravioleta e visível, mesmo com cuidado e esforço consideráveis.

TABELA 17-4 Exemplos de Análises de Vapores no Infravermelho para Adequação à OSHA*

Composto	Exposição Permitida, ppm†	Comprimento de Onda, μm	Concentração Mínima Detectável, ppm‡
Dissulfeto de carbono	4	4,54	0,5
Cloropreno	10	11,4	4
Diborano	0,1	3,9	0,05
Etilenodiamina	10	13,0	0,4
Cianeto de hidrogênio	4,7§	3,04	0,4
Metilmercaptana	0,5	3,38	0,4
Nitrobenzeno	1	11,8	0,2
Piridina	5	14,2	0,2
Dióxido de enxofre	2	8,6	0,5
Cloreto de vinila	1	10,9	0,3

*Cortesia de The Foxboro Company, Foxboro, MA 02035.
† Limites de exposição para uma média de 8 horas, OSHA, 1992-1995.
‡Célula de 20,25 m.
§Exposição de curta duração: 15 min em média, que não podem ser excedidos em nenhum momento durante o dia de trabalho.

17B ESPECTROMETRIA DE REFLEXÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO[9]

A espectrometria de reflexão no infravermelho tem apresentado muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas que são de difícil manipulação, como filmes de polímeros e fibras, alimentos, borrachas, produtos agrícolas e muitos outros. Os espectros de reflexão no infravermelho médio, embora não-idênticos aos espectros de absorção correspondentes, são semelhantes na aparência geral e fornecem a mesma informação. Os espectros de reflectância podem ser usados para análise tanto qualitativa como quantitativa. A maioria dos fabricantes de instrumentos agora oferece adaptadores que cabem nos compartimentos de amostra dos instrumentos de absorção no infravermelho e que tornam possível a obtenção imediata de espectros de reflexão.

17B-1 Tipos de Reflexão

A reflexão de radiação pode ser de quatro tipos: *reflexão especular, reflexão difusa, reflexão interna* e *reflexão total atenuada* (em inglês, ATR – *attenuated total reflection*). A reflexão especular é encontrada quando o meio refletor é uma superfície lisa e polida. O ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência da radiação. Se a superfície for constituída de vários absorventes, a intensidade relativa de reflexão será menor para comprimentos de onda, que são absorvidos, do que para os que não o são. Assim, um gráfico da reflectância R, que é a fração da energia radiante incidente que é refletida, *versus* o comprimento de onda ou número de onda, fornece um espectro de um composto, que é semelhante na aparência geral a um espectro de transmissão da espécie. Os espectros de reflexão especular têm algum uso para examinar e caracterizar superfícies lisas de sólidos e sólidos recobertos, mas não são tão amplamente usados como os espectros de reflexão difusa e total. Iremos, portanto, focalizar estes dois últimos.

17B-2 Espectrometria de Reflexão Difusa

A espectrometria de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (em inglês, DRIFTS – *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry*) pode ser um modo efetivo de se obter espectros infravermelhos diretamente de amostras pulverizadas com um mínimo de preparação da amostra.[10] Além de poupar tempo na preparação da amostra, permite a aquisição de dados convencionais de infravermelho em amostras que não foram alteradas significativamente em relação à sua forma original. O amplo uso de medidas de reflectância difusa teve que esperar a disponibilidade de instrumentos com transformada de Fourier, em meados dos anos 1970, porque a intensidade da radiação refletida por pós é muito baixa para ser medida com instrumentos dispersivos com resolução moderada e relação sinal-ruído adequada.

A reflexão difusa é um processo complexo que ocorre quando um feixe de radiação atinge a superfície de um pó finamente dividido. Com esse tipo de amostra, ocorre reflexão especular em cada superfície plana. No entanto, como há muitas destas superfícies e elas estão orientadas aleatoriamente, a radiação é refletida em todas as direções. Tipicamente, a intensidade da radiação refletida é, grosso modo, independente do ângulo de observação.

Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever em termos quantitativos a intensidade da radiação refletida difusamente. O mais usado foi desenvolvido por Kubelka e

[9] Veja G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*. New York: Springer, 1969; N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*. New York: Interscience, 1967

[10] Para mais informações, veja M. P. Fuller and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 1906; M. P. Fuller and P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.*, 1980, *34*, 533.

Munk.[11] Fuller e Griffiths, em sua discussão sobre esse modelo, mostram que a intensidade relativa de reflectância de um pó $f(R'_\infty)$ é dada por[12]

$$f(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} = \frac{k}{s}$$

onde R'_∞ é a razão entre a intensidade refletida pela amostra e a de um padrão não-absorvente, como cloreto de potássio finamente moído. A grandeza k é o coeficiente de absorção molar do analito e s é o coeficiente de espalhamento. Para uma amostra diluída, k está relacionado à absortividade molar ϵ e à concentração de analito c pela relação

$$k = 2{,}303\,\epsilon c$$

Os espectros de reflectância, então, consistem de um registro de $f(R'_\infty)$ em função do número de onda (veja Figura 17-10b).

Instrumentação

Atualmente, a maioria dos fabricantes de instrumentos FTIR oferecem acessórios que cabem no compartimento de amostra e permitem medidas de reflectância difusa. A Figura 17-9 ilustra um tipo de adaptador. O feixe colimado do interferômetro é refletido por dois espelhos planos para o paraboloide fora de eixo P_1 que focaliza a radiação em um pequeno recipiente S contendo a amostra pulverizada. A radiação difusa refletida pela amostra, cuja superfície tem cerca de 4 mm de diâmetro, é coletada pelo espelho elipsoidal E e focalizada pelo segundo paraboloide P_2 no detector D. Para se obter um espectro com um instrumento de feixe único, o sinal da amostra é inicialmente armazenado. Um sinal de referência de um bom refletor, tal como cloreto de potássio finamente pulverizado no lugar da amostra, é registrado. A razão desses sinais fornece a reflectância.

Comparação entre Espectros de Absorção e Reflexão

A Figura 17-10 compara o espectro de absorção convencional de carbazol, obtido de uma pastilha de KBr, com o espectro de reflectância de uma mistura de 5% de carbazol em cloreto de potássio. Observe que as localizações dos picos são as mesmas nos dois espectros, mas as suas alturas relativas diferem consideravelmente. As diferenças são típicas: os picos menores dos espectros de absorção geralmente aparecem maiores nos espectros de reflexão.

17B-3 Espectrometria de Reflectância Total Atenuada[13]

A espectroscopia de reflexão interna é uma técnica para se obter espectros infravermelhos de amostras que são de difícil manuseio, como sólidos de solubilidade limitada, filmes, pastas, fios, adesivos e pós.

Princípios do Método

Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um menos denso, ocorre uma reflexão. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência; além de um certo ângulo crítico, a reflexão é total. Já foi mostrado tanto teórica como experimentalmente que, durante o processo de reflexão, o feixe se comporta como se, de fato, penetrasse um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra.[14] A profundidade de penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe incidente em relação à interface. A radiação penetrante é chamada *onda evanescente*. Se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como *reflectância total atenuada* (ATR).

Instrumentação

A Figura 17-11 mostra um dispositivo para medidas de reflectância total atenuada. Como pode ser visto na figura superior, a amostra (um sólido) é colocada em lados opostos de um material cristalino de índice de refração alto; um cristal misto de brometo de tálio/iodeto de tálio é freqüentemente usado, como também placas de germânio e seleneto de zinco. Com um ajuste adequado do ângulo de incidência, a radiação sofre várias reflexões totais internas antes de passar do cristal para o detector. A absorção e a atenuação ocorrem em cada uma dessas reflexões.

[11] P. Kubelka, *J. Opt. Soc.*, 1948, *38*, 448.

[12] M. P. Fuller and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 1906.

[13] Veja G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*. New York: Springer, 1969; N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*. New York: Interscience, 1967; P. A. Wilks, *Amer. Lab.*, 1980 (6), 92.

[14] J. Fahrenfort, *Spectrochem. Acta*, 1961, *17*, 698.

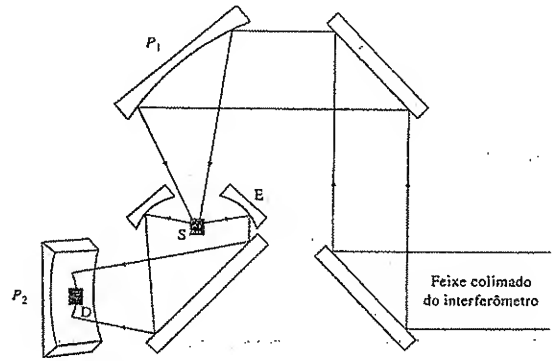


Figura 17-9 Acessório de reflectância difusa para espectrômetro com transformada de Fourier *(de M. P. Fuller and P. R. Griffiths,* Anal. Chem., *1978*, 50, *1907; com permissão)*

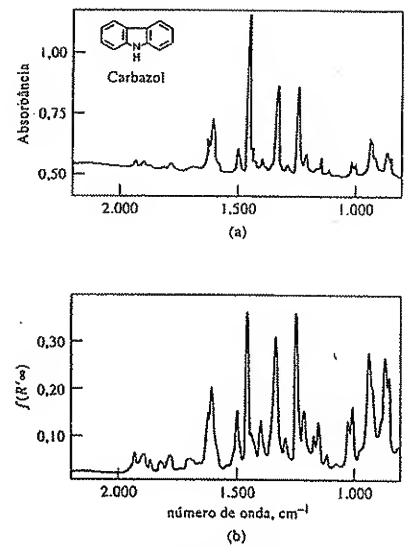


Figura 17-10 Comparação entre os espectros de absorção (a) e de reflectância difusa (b) do carbazol.

A Figura 17-11b é um diagrama óptico de um adaptador disponível comercialmente que cabe no compartimento de amostra da maioria dos espectrômetros infravermelho e permite a medida de reflectância total atenuada. Pode ser escolhido um ângulo de incidência de 30, 45 ou 60 graus. Células para amostras líquidas também estão disponíveis.

Espectros de Reflectância Total Atenuada

Os espectros de reflectância total atenuada são semelhantes mas não iguais aos espectros comuns de absorção. Em geral, enquanto os mesmos picos são observados, suas intensidades relativas diferem. As absorbâncias, embora dependam do ângulo de incidência, são independentes da espessura da amostra, uma vez que a radiação penetra apenas alguns micrômetros na mesma.

Uma das maiores vantagens da espectroscopia de reflectância total atenuada é que os espectros de absorção são obtidos rapidamente em uma grande variedade de tipos de amostras com um mínimo de preparação. Linhas, fios, tecidos e fibras podem ser estudados pressionando-se as amostras sobre os cristais densos. Pastas, pós ou suspensões podem ser manuseados do mesmo modo. Soluções aquosas podem também ser usadas, desde que o cristal não seja solúvel em água. Para amostras líquidas, o cristal ATR pode ser mergulhado no líquido. A espectroscopia de reflectância total atenuada tem sido aplicada a muitas substâncias, como polímeros, borrachas e outros sólidos. É interessante salientar que os espectros resultantes são livres das franjas de interferência mencionadas na seção anterior.

17C ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NO INFRAVERMELHO

Na Seção 14F, que trata brevemente dos princípios das medidas fotoacústicas, foi apontado que essa técnica tem sido utilizada para se obter espectros para estudos qualitativos no infravermelho médio.[15] Assim como estudos espectrais no ultravioleta e visível, a técnica é aplicada proveitosamente a amostras sólidas e líquidas que são de difícil manuseio por técnicas comuns, devido às suas tendências de espalhar radiação. Além disso, o método tem sido usado para detectar componentes de misturas separadas por cromatografia em camada delgada ou cromatografia líquida de alta eficiência. A maior parte desse trabalho tem sido realizada com instrumentos com transformada de Fourier, devido à sua melhor característica de sinal-ruído. A maioria dos fabricantes oferece células fotoacústicas como acessórios para instrumentos FTIR.

A espectroscopia fotoacústica no infravermelho também tem sido usada para monitorar concentrações de poluentes gasosos na atmosfera.[16] Aqui, um *laser* sintonizável de dióxido de carbono é usado em conjunto com uma célu-

[15] Para uma revisão de aplicações dessa técnica, veja J. F. McClelland, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 89A.

[16] Veja, por exemplo, L. B. Kreuzer, *Anal. Chem.*, 1974, *46*, 239A.

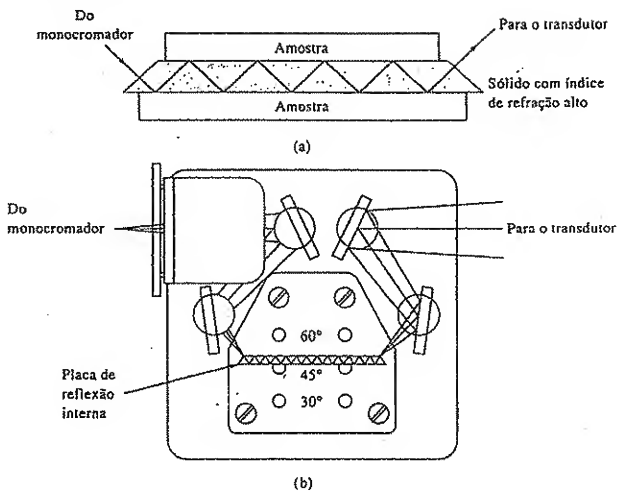


Figura 17-11 Aparelho de reflectância total atenuada. (a) Amostra montada em placa refletora; (b) adaptador de reflexão interna *(cortesia de The Foxboro Company, Foxboro, MA)*

la fotoacústica. Um sistema desse tipo foi projetado para analisar uma mistura de 10 gases com sensibilidade de 1 ppb e tempo de operação de 5 min.

17D ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO[17]

A região espectral do infravermelho próximo estende-se desde o limite superior de comprimento de onda da região visível em cerca de 770 nm até 2.500 nm (13.000 a 4.000 cm^{-1}).[18] As bandas de absorção nessa região são harmônicos ou combinações (p. 343) de bandas de estiramento fundamentais que ocorrem na região de 3.000 a 1.700 cm^{-1}. As ligações envolvidas são normalmente C—H, N—H e O—H. Como as bandas são harmônicos ou combinações, suas absortividades molares são pequenas e os limites de detecção estão na ordem de 0,1%.

Em contraste com a espectrometria no infravermelho médio, os usos mais importantes da radiação no infravermelho próximo são para a determinação *quantitativa* rotineira de espécies como água, proteínas, hidrocarbonetos de baixo peso molecular e gorduras em produtos das indústrias agrícola, alimentícia, petrolífera e química. Tanto medidas de reflexão como de transmissão são usadas, embora a reflectância seja muito mais empregada.

17D-1 Instrumentação

A instrumentação para a região do infravermelho próximo é semelhante àquela usada para a espectroscopia de absorção ultravioleta/visível. Lâmpadas de tungstênio/halogênio com janelas de quartzo servem como fontes; as células para medidas de absorção são normalmente de quartzo ou sílica fundida, transparentes até 3.000 nm. Os caminhos ópticos variam de 0,1 a 10 cm. Os detectores são, em geral, fotocondutores de sulfeto de chumbo. Vários espectrofotômetros comerciais são projetados para operar de 180 a 2.500 nm e podem assim ser usados para se obter espectros no infravermelho próximo.

Uma série de fotômetros e espectrofotômetros projetados especificamente para a região do infravermelho próximo estão disponíveis.[19] A variedade de instrumentos é enorme. Os mais sofisticados são instrumentos de feixe duplo, rede de difração e arranjo de diodos ou com transformada de Fourier. Instrumentos mais simples baseados em um ou mais filtros de interferência também estão disponíveis (veja Figura 17-14).

Vários solventes são usados para estudos no infravermelho próximo. Alguns deles estão listados na Figura 17-12. Observe que apenas o tetracloreto de carbono é transparente em toda a região do infravermelho próximo.

17D-2 Aplicações da Espectrometria de Absorção no Infravermelho Próximo

Diferentemente da espectroscopia no infravermelho médio, os espectros da absorção no infravermelho próximo são menos úteis para identificação e mais úteis para análises quantitativas de compostos contendo grupos funcionais constituídos de hidrogênio ligado a carbono, nitrogênio e oxigênio. Tais compostos podem freqüentemente ser determinados com exatidão e precisão equivalentes à espectroscopia ultravioleta/visível. Algumas aplicações incluem a determinação de água em uma série de amostras, como glicerol, hidrazina, filmes orgânicos e ácido nítrico fumegante; a determinação quantitativa de fenóis, alcoóis, ácidos orgânicos e hidroperóxidos baseada no primeiro harmônico da vibração de estiramento O—H que absorve em cerca de 7.100 cm^{-1} (1,4 μm) e a determinação de ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos baseada em suas absorções na região de 3.300 a 3.600 cm^{-1} (2,8 a 3,0 μm). A absorção neste último caso é o primeiro harmônico da vibração de estiramento da carbonila.

A espectrofotometria no infravermelho próximo é também uma ferramenta valiosa para a identificação e determinação de aminas primárias e secundárias na presença de aminas terciárias em misturas. As análises geralmente são feitas em soluções de tetracloreto de carbono em células de 10 cm. As aminas primárias são determinadas diretamente medindo-se a absorbância de uma banda de combinação de estiramento N—H em cerca de 5.000 cm^{-1} (2,0 μm); nem as aminas secundárias nem as terciárias absorvem nesta região. As aminas primárias e secundárias têm várias bandas de absorção superpostas na região de 3.300 a 10.000 cm^{-1} (1 a 3 μm), devido a várias bandas de estiramento N—H e seus harmônicos, enquanto que as aminas terciárias não têm tais bandas. Assim, uma dessas bandas fornece a concentração da amina secundária, após correção para a absorção da amina primária.

17D-3 Aplicações da Espectrometria de Reflectância no Infravermelho Próximo

A espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo tornou-se uma ferramenta muito importante para a determinação rotineira quantitativa de constituintes de sólidos finamente pulverizados. O uso mais difundido dessa técnica tem sido para a determinação de proteínas, umidade, amido, óleos, lipídios e celulose em produtos agrícolas como grãos e sementes oleosas.[20] Por exemplo, o Canadá vende todo o seu trigo baseando-se em um teor de proteína garantido e a Canadian Grain Commission que, como conseqüência, antigamente fazia mais de 600 mil determinações de proteína pelo método de Kjeldahl por ano. Agora, estima-se que de 80 a 90% dos grãos canadenses sejam analisados para determinação de proteína por espectroscopia de reflectância no

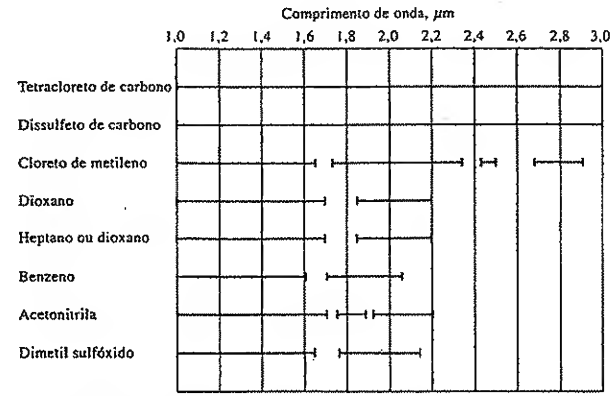


Figura 17-12 Alguns solventes úteis para espectroscopia na região do infravermelho próximo. As linhas contínuas indicam transparência satisfatória para uso com células de 1 cm.

[17] Para uma referência geral ao infravermelho próximo, veja *Handbook of Near-Infrared Analysis*, D. R. Burns and E. W. Ciurczak, Eds. New York: Marcel Dekker, 1992. Para uma revisão sobre aplicações e instrumentos modernos para infravermelho próximo, veja W. F. McClure, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 43A.

[18] Na literatura sobre espectroscopia no infravermelho próximo, a abscissa normalmente é expressa em comprimento de onda em nanômetros ou micrômetros, diferentemente dos espectros no infravermelho médio, nos quais a abscissa é apresentada em unidades de cm^{-1}.

[19] Para uma listagem de fontes de equipamento para o infravermelho próximo, veja W. F. McClure, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 46A; D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 735A.

[20] Veja C. Watson, *Anal. Chem.*, 1977, *49*, 835A; D. L. Wetzel, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 1165A.

[21] S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 933A.

infravermelho próximo, com uma economia de mais de US$ 500.000 por ano no custo analítico.[21]

Na espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo, a amostra sólida finamente moída é irradiada com uma ou mais bandas estreitas de radiação com comprimento de onda de 1 a 2,5 μm ou 10.000 a 4.000 cm^{-1}. Ocorre uma *reflectância difusa*, na qual a radiação penetra na camada superficial das partículas, excita modos vibracionais da molécula do analito e é, então, espalhada em todas as direções. Um espectro de reflectância que depende da composição da amostra é, assim, produzido. Um espectro de reflectância típico de uma amostra de trigo é apresentado na Figura 17-13. A ordenada, neste caso, é o logaritmo do recíproco da reflectância R, $\log(1/R) = -\log R$, onde R é a razão entre a intensidade de radiação refletida da amostra e a reflectância de um padrão de reflexão, tal como sulfato de bário finamente pulverizado ou óxido de magnésio. A banda de reflectância em 1.940 nm é um pico de água que é usado para determinações de umidade. O pico ao redor de 2.100 nm é, na verdade, a superposição de dois picos, um de amido e o outro de proteína. Fazendo-se medidas em dois comprimentos de onda nessa região, a concentração de cada um desses componentes pode ser determinada.

Instrumentos para medidas de reflectância difusa estão disponíveis de fornecedores comerciais. Alguns empregam vários filtros de interferência para fornecer bandas estreitas de radiação. Outros são equipados com monocromadores de rede. Normalmente, as medidas de reflectância são feitas em dois ou mais comprimentos de onda para cada espécie de analito que está sendo determinada. A Figura 17-14 mostra um esquema de um instrumento típico de filtro. As paredes internas da esfera de integração que circunda a amostra são recobertas com um material que reflete difusamente de modo quase perfeito, como sulfato de bário. A radiação refletida pela amostra eventualmente chega aos detectores após múltiplas reflexões nas paredes da esfera. O espelho basculante permite a medida da razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a refletida pela parede.

A calibração de um instrumento, como o mostrado na Figura 17-14, é freqüentemente trabalhosa. Primeiramente,

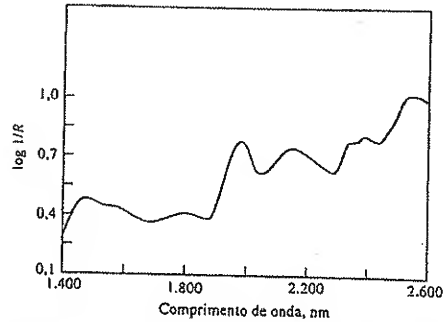


Figura 17-13 Espectro de reflectância difusa de uma amostra de trigo.

30 ou mais amostras do material que está sendo analisado e que contêm o analito em uma faixa de concentrações esperada precisam ser determinadas. Por exemplo, para a determinação de proteínas no trigo, de 30 a 50 amostras de trigo contendo de 10 a 20% de proteína são necessárias. Cada uma é então analisada quimicamente pelo método de Kjeldahl para se determinar a proteína. Para as medidas de reflectância, as amostras são moídas com um tamanho de partículas reprodutível e suas reflectâncias são medidas em dois ou mais comprimentos de onda. Tempo e esforço consideráveis têm que ser gastos para se determinar os comprimentos de onda ótimos a serem usados na análise. A partir desse estudo são desenvolvidas e testadas equações que relacionam as reflectâncias medidas com a porcentagem de proteína. Os detalhes de tal procedimento de calibração são discutidos por Honigs e outros.[22]

A grande vantagem dos métodos de reflectância no infravermelho próximo é a rapidez e a simplicidade na preparação da amostra. Uma vez que o desenvolvimento do método esteja completo, análises de várias espécies em amostras sólidas podem se feitas em poucos minutos. Exatidões e precisões relativas de 1 a 2% são regularmente relatadas.

17E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DISTANTE

A região do infravermelho distante é útil para estudos inorgânicos porque as absorções devido a vibrações de estiramento e deformação angular entre átomos metálicos e ligantes tanto inorgânicos como orgânicos geralmente ocorrem em freqüências abaixo de 650 cm^{-1} (> 15 μm). Por exemplo, iodetos de metais pesados, em geral, absorvem na região abaixo de 100 cm^{-1}, enquanto os brometos e cloretos têm bandas em freqüências maiores. As freqüências de absorção para ligações metal-orgânicas normalmente dependem tanto do átomo metálico como da porção orgânica da espécie.

Estudos no infravermelho distante de sólidos inorgânicos têm fornecido informações úteis sobre energias reticulares de cristais e energias de transição de materiais semicondutores.

Moléculas compostas apenas de átomos leves absorvem no infravermelho distante se elas têm modos de deformação angular da estrutura que envolvem mais de dois átomos que não o hidrogênio. Exemplos importantes são os derivados substituídos do benzeno, que geralmente apresentam vários picos de absorção. Os espectros são muito específicos e úteis para se identificar um composto particular; para se ter certeza, freqüências características de grupos também existem na região do infravermelho distante.

Absorção puramente rotacional de gases é observada na região do infravermelho distante, desde que as moléculas tenham momentos dipolares permanentes. Exemplos incluem H_2O, O_3, HCl e AsH_3. A absorção pela água é problemática; a eliminação dessa interferência necessita de vácuo ou pelo menos uma purga do espectrômetro.

Os espectrômetros de transformada de Fourier são úteis para estudos no infravermelho distante. A vantagem em energia do sistema interferométrico sobre um dispersivo geralmente resulta em uma melhoria significativa na qualidade espectral. Adicionalmente, o uso de redes nessa região espectral é complicado pela superposição de diversas ordens da radiação difratada.

[22] D. E. Honigs, G. M. Hieftje, H. L. Mark, and T. Hirschfeld, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 2299; D. E. Honigs, G. M. Hieftje, and T. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.*, 1984, *38*, 1984.

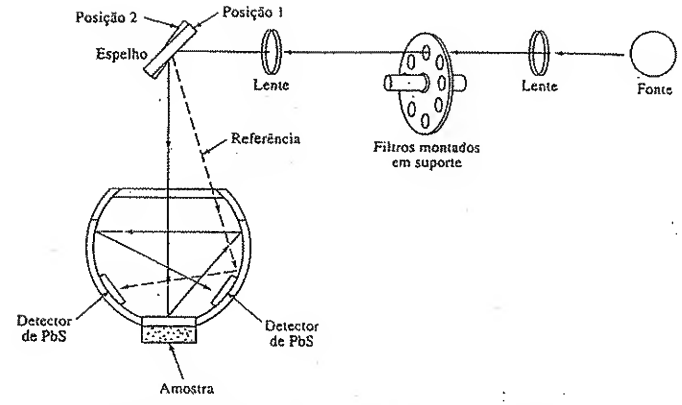


Figura 17-14 Fotômetro de reflectância difusa. Posição do espelho 1: a reflectância da amostra fornece I. A posição 2 do espelho fornece a reflectância da área de reflectância padrão (I_0). Reflectância = $R = I/I_0$ (*de D. L. Wetzel*, Anal. Chem., *1983, 55, 1174A; com permissão*)

17F ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NO INFRAVERMELHO

Ao serem aquecidas, moléculas que absorvem radiação infravermelha são também capazes de emitir comprimentos de onda característicos. O principal impedimento à aplicação analítica desse fenômeno tem sido a característica de sinal/ruído pobre do sinal de emissão no infravermelho, especialmente quando a amostra está em uma temperatura apenas ligeiramente maior que o seu ambiente. Com o método interferométrico, aplicações interessantes e úteis estão agora aparecendo na literatura.

Um exemplo antigo da aplicação de espectroscopia de emissão no infravermelho é encontrado em um artigo que descreve o uso de um espectrômetro com transformada de Fourier para a identificação de quantidades de microgramas de pesticidas.[23] As amostras foram preparadas por dissolução em um solvente apropriado e evaporação em uma placa de NaCl ou KBr. A placa foi então aquecida eletricamente próxima da entrada do espectrômetro. Pesticidas, como DDT, malathion e dieldrin, foram identificados em quantidades de até 1 a 10 μg.

[23] I. Coleman and M. J. D. Low, *Spectrochim. Acta*, 1966, 22, 1293.

Igualmente interessante tem sido o uso da técnica interferométrica para detecção remota de componentes emitidos por chaminés industriais. Em uma dessas aplicações, um interferômetro foi montado em um telescópio refletor de oito polegadas.[24] Com o telescópio focalizado na fumaça de uma instalação industrial, CO_2 e SO_2 foram facilmente detectados a uma distância de algumas dezenas de metros. Similarmente, o sistema de sensoreamento óptico remoto da U.S. Environmental Protection Agency usa um telescópio de 30 cm para coletar radiação de fumaça industrial distante e dirigi-la ao interferômetro de um instrumento com transformada de Fourier.[25]

17G MICROESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

A microespectrometria no infravermelho é usada para obtenção de espectros de absorção ou reflexão de espécies em amostras com dimensões da ordem de 10 a 500 μm.[26] Microscópios no infravermelho, que foram introduzidos nos anos 1980, geralmente consistem de dois microscópios, um microscópio óptico comum e o outro um dispositivo infravermelho com óptica de reflexão que reduz o tamanho do

[24] M. J. D. Low and F. K. Clancy, *Env. Sci. Technol.*, 1967, *1*, 73.

[25] W. F. Herget, in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Applications to Chemical Systems*, J. R. Ferraro and L. J. Basile, Eds., Vol. 2, p. 111-127. New York: Academic Press, 1979.

[26] Para monografias sobre microespectroscopia no infravermelho, veja *Practical Guide To Infrared Microspectroscopy*, H. J. Humecki, Ed. New York: Marcel Dekker, 1995; *Infrared Microscopy*, R. G. Messerschmidt and M. A. Harthcock, Eds. New York: Marcel Dekker, 1988. Para outras revisões, veja J. E. Caton, G. E. Pacey, and J. F. O'Keefe, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 465A; J. A. Caton and A. J. Sommer, *Anal. Chem.*, 1992, *64*, 931A.

feixe infravermelho a uma dimensão aproximada daquela da amostra. O microscópio óptico é usado para localizar a partícula ou ponto da amostra a ser estudado com o feixe infravermelho. A fonte de infravermelho é um espectrômetro com transformada de Fourier comum e não um instrumento de rede, devido à sensibilidade muito maior do primeiro. O transdutor é normalmente um dispositivo fotocondutor MCT (telureto de cádmio/mercúrio) refrigerado com nitrogênio líquido, que é mais sensível que outros tipos de transdutores para o infravermelho.

O uso da miscroscopia na região do infravermelho ainda é pequeno, mas parece ser uma técnica que encontrará cada vez mais aplicações no futuro. Algumas das suas aplicações atuais incluem: identificação de contaminantes em polímeros, imperfeições em filmes poliméricos e em camadas individuais de folhas poliméricas laminadas; identificação de pequenas amostras de fibras, tintas e explosivos em criminalística; caracterização de fibras únicas na indústria têxtil; e identificação de contaminantes em componentes eletrônicos.

17H QUESTÕES E PROBLEMAS

17-1 A ciclohexanona exibe o seu pico de absorção mais intenso na região do infravermelho em 5,86 μm e nesse comprimento de onda existe uma relação linear entre absorbância e concentração.
(a) Identifique a parte da molécula responsável pela absorção nesse comprimento de onda.
(b) Sugira um solvente apropriado para uma análise quantitativa da ciclohexanona nesse comprimento de onda.
(c) Uma solução de ciclohexanona (2,0 mg/mL) no solvente escolhido na parte (b) apresenta absorbância de 0,40 em célula com caminho óptico de 0,025 mm. Qual é o limite de detecção nessas condições, se o ruído associado ao espectro for de 0,001 unidades de absorbância?

17-2 O espectro na Figura 17-15 foi obtido para um líquido com fórmula empírica C_3H_6O. Identifique o composto.

17-3 O espectro na Figura 17-16 é o de um líquido de ponto de ebulição alto com fórmula empírica $C_9H_{10}O$. Identifique o composto tão precisamente quanto possível.

17-4 O espectro na Figura 17-17 é o de um líquido de cheiro irritante que ferve a 50°C e tem massa molecular de aproximadamente 56. Qual é o composto? Que impureza está claramente presente?

17-5 O espectro na Figura 17-18 é o de uma substância nitrogenada que ferve a 97°C. Qual é o composto?

17-6 Por que os métodos analíticos quantitativos baseados em radiação no infravermelho próximo tendem a ser mais precisos e exatos que os métodos baseados em radiação no infravermelho médio?

17-7 Por que os espectros registrados no infravermelho médio freqüentemente têm regiões com leitura de transmitância negativa?

17-8 Por que os espectros infravermelhos dificilmente apresentam regiões nas quais a transmitância é 100%?

17-9 Uma célula vazia mostrou 12 picos de interferência na faixa de comprimentos de onda entre 6,0 e 12,2 μm. Calcule o caminho óptico da célula.

17-10 Uma célula vazia mostrou 9,5 picos de interferência na região de 1.250 a 1.480 cm^{-1}. Qual era o caminho óptico da célula?

17-11 Estime a espessura do filme de poliestireno que forneceu o espectro mostrado na Figura 16-1.

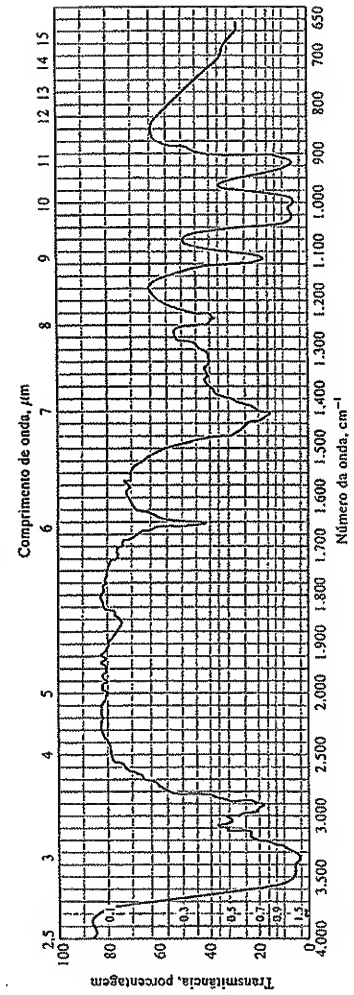


Figura 17-15 Ver o Problema 17-2 *(espectro cortesia de Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A & M University, College Station, Texas)*

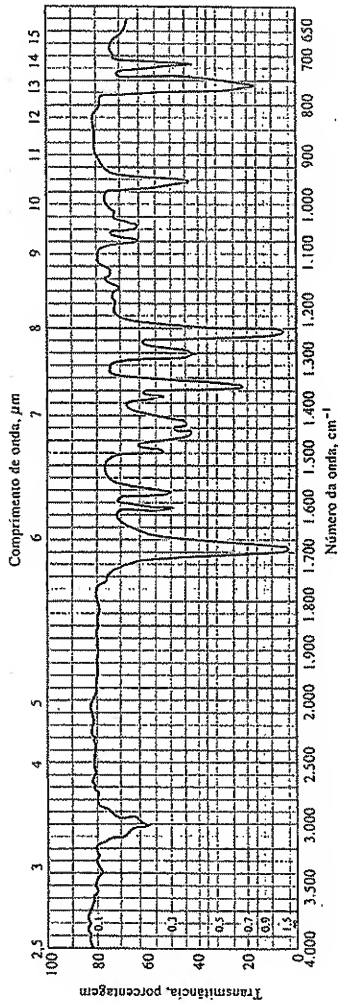


Figura 17-16 Ver o problema 17-3 *(espectro cortesia de Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A & M University, College Station, Texas)*

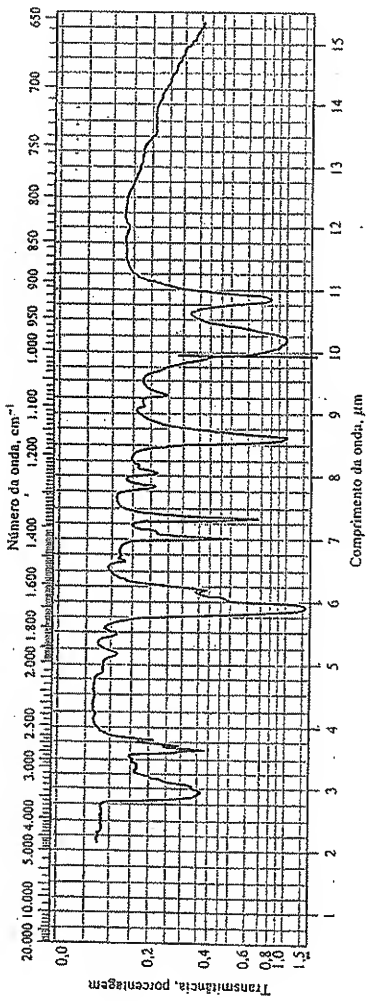


Figura 17-17 Ver o problema 17-4 *(espectro cortesia de Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A & M University, College Station, Texas)*

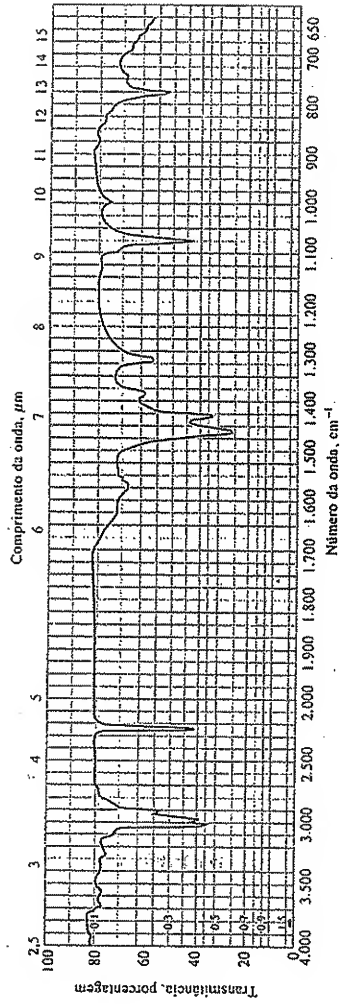


Figura 17-18 Ver o problema 17-5 *(espectro cortesia de Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A & M University, College Station, Texas)*

Capítulo

18

Espectroscopia Raman

Quando a radiação passa por um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções (Seção 6B-10). Em 1928, o físico indiano C.V. Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente e, ainda mais, que os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1931 por esta descoberta e pela exploração sistemática desse fenômeno.[1]

A teoria do espalhamento Raman, que agora é bem-conhecida, mostra que o fenômeno resulta do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio. De fato, o espectro do espalhamento Raman e o espectro de absorção no infravermelho de uma determinada espécie se assemelham muito. Há, no entanto, diferenças suficientes entre os tipos de grupos que são ativos no infravermelho e no Raman para tornar essas técnicas complementares ao invés de competitivas. Para alguns problemas, o método do infravermelho é uma ferramenta superior; para outros, o método Raman oferece espectros mais úteis.

Uma vantagem importante dos espectros Raman sobre os de infravermelho está no fato de que a água não causa interferência; de fato, os espectros Raman podem ser obtidos de soluções aquosas. Além disso, celas de quartzo ou vidro podem ser usadas, evitando assim a inconveniência de se trabalhar com cloreto de sódio ou outro material para janelas instável à atmosfera. Apesar dessas vantagens, a espectroscopia Raman não foi amplamente usada pelos químicos para estudos estruturais até que os lasers *se tornaram disponíveis nos anos 1960, o que tornou os espectros muito mais fáceis de serem obtidos. Um segundo impedimento ao uso geral da espectroscopia Raman foi a interferência da fluorescência da amostra ou de impurezas na mesma. Esse problema hoje está superado pelo uso de fontes no infravermelho próximo.*

18A TEORIA DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte *laser* potente de radiação monocromática no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em um certo ângulo (freqüentemente 90 graus) com um espectrômetro apropriado. As intensidades das linhas Raman são, quando muito, 0,001% da intensidade da fonte; como conseqüência, sua detecção e medida são um tanto mais difíceis do que em um espectro no infravermelho. Uma exceção a essa afirmação pode ser encontrada na espectroscopia Raman ressonante, que é consideravelmente mais sensível que a espectroscopia Raman normal. A espectroscopia Raman ressonante é descrita na Seção 18D-1.

[1] Para discussões mais completas da teoria e prática da espectroscopia Raman, veja J. R. Ferraro and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy.* New York: Academic Press, 1994; *Modern Techniques in Raman Spectroscopy,* J. J. Laserna, Ed. New York: Wiley, 1996; D. P. Strommen and K. Nakamoto, *Laboratory Raman Spectroscopy.* New York: Wiley, 1984; *Analytical Raman Spectroscopy,* J. G. Grasselli and B. J. Bulkin, Eds. New York: Wiley, 1991; P. Hendra, G. Jones, G. Warnes, *Fourier Transform Raman Spectroscopy.* London: Ellis Harwood, 1991.

18A-1 Excitação de Espectros Raman

A Figura 18-1 mostra uma parte de um espectro Raman que foi obtido irradiando-se uma amostra de tetracloreto de carbono com um feixe intenso de um *laser* de íon argônio com comprimento de onda de 488,0 nm (20.492 cm^{-1}). A radiação emitida é de três tipos: espalhamento *Stokes*, espalhamento *anti-Stokes* e espalhamento *Rayleigh*. O último, cujo comprimento de onda é exatamente o da fonte de excitação, é significativamente mais intenso que os outros tipos.

Como é usualmente o caso para espectros Raman, a abscissa da Figura 18-1 é o deslocamento do número de onda $\Delta\bar{\nu}$, que é definido como a diferença de número de onda (cm^{-1}) entre a radiação observada e a da fonte. Observe que três picos Raman são encontrados em ambos os lados do pico Rayleigh e que o padrão de deslocamentos em cada lado é idêntico. Ou seja, as linhas Stokes são encontradas em números de onda iguais a 218, 314 e 459 cm^{-1} e *menores* que o pico Rayleigh, enquanto as linhas anti-Stokes ocorrem em 218, 314 e 459 cm^{-1} e *maiores* que o número de onda da fonte. Deve também ser salientado que linhas adicionais podem ser encontradas em ±762 e ±790 cm^{-1} também. Geralmente, as linhas anti-Stokes são notadamente menos intensas que as linhas Stokes correspondentes. Por essa razão, apenas a parte Stokes de um espectro é normalmente usada. Adicionalmente, a abscissa do registro é simplesmente denominada freqüência em cm^{-1} em vez de deslocamento de número de onda $\Delta\bar{\nu}$. É digno de nota que a fluorescência pode interferir seriamente com a observação de deslocamentos Stokes, mas não com a de anti-Stokes. Com amostras fluorescentes, os sinais anti-Stokes podem, portanto, ser mais úteis apesar de suas intensidades menores.

É importante apontar que a magnitude dos deslocamentos Raman são *independentes do comprimento de onda de excitação*. Assim, padrões de deslocamento idênticos aos mostrados na Figura 18-1 seriam observados para o tetracloreto de carbono não importando se a excitação fosse feita com um *laser* de íon argônio (488,0), *laser* de hélio/neônio (632,8) ou *laser* Nd:YAG (1.064 nm).

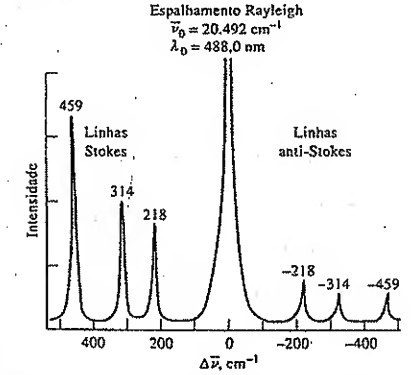


Figura 18-1 Espectro Raman de CCl_4 excitado por radiação *laser* em $\lambda_0 = 488$ nm e $\bar{\nu}_0 = 20.492\ cm^{-1}$. O número acima dos picos é o deslocamento Raman, $\Delta\bar{\nu} = (\bar{\nu}_s - \bar{\mu}_0)\ cm^{-1}$ *(reproduzida com a permissão de D. P. Strommen and K. Nakamato,* Amer. Lab., *1981, 43, (10), 72. Copyright 1981 by International Scientific Communications, Inc)*

Superficialmente, o aparecimento de linhas espectrais Raman em energias menores (comprimentos de onda maiores) é análogo aos *deslocamentos de Stokes* encontrados nos experimentos de fluorescência (Seção 6C-5); por esse motivo, os deslocamentos Raman para comprimentos de onda maiores são chamados *deslocamentos Stokes*. Veremos, no entanto, que os espectros Raman e de fluorescência se originam de processos fundamentalmente diferentes; assim, a aplicação da mesma terminologia tanto a espectros de fluorescência como Raman, é talvez infeliz.

18A-2 Mecanismo do Espalhamento Raman e Rayleigh

Na espectroscopia Raman, a excitação espectral é normalmente feita por radiação de comprimento de onda bem distante dos picos de absorção do analito. O diagrama de níveis de energia na Figura 18-2 mostra um quadro qualitativo das fontes de espalhamento Raman e Rayleigh. A seta grossa bem à esquerda mostra a variação de energia na molécula quando ela interage com um fóton da fonte. O aumento de energia é igual à energia do fóton $h\nu$. É importante perceber que o processo mostrado é *não-quantizado*; assim, dependendo da freqüência da radiação da fonte, a energia da molécula pode assumir um número infinito de valores, ou *estados virtuais*, entre o estado fundamental e o primeiro estado eletrônico excitado mostrado na parte superior do diagrama. A segunda seta, mais fina, mostra o tipo de variação que ocorreria se a molécula encontrada pelo fóton estivesse no primeiro nível vibracional do estado eletrônico fundamental. À temperatura ambiente, a fração de moléculas nesse estado é pequena. Assim, como indicado pela largura das setas, a probabilidade desse processo ocorrer é muito menor.

O conjunto intermediário de setas mostra as variações que produzem o espalhamento Rayleigh. Novamente, a variação mais provável é mostrada pela seta mais grossa. Observe que nenhuma energia é perdida no espalhamento Rayleigh. Como conseqüência, as colisões entre o fóton e a molécula são denominadas *elásticas*.

Finalmente, as variações de energia que produzem emissões Stokes e anti-Stokes estão representadas à direita. As duas diferem do espalhamento Rayleigh por freqüências correspondendo a $\pm\Delta E$, a energia do primeiro nível vibracional do estado fundamental. Observe que, se a ligação fosse ativa no infravermelho, a energia da sua absorção também seria ΔE. Assim, o *deslocamento de freqüência* Raman e a *freqüência do pico de absorção* no infravermelho são idênticos.

Note também que as populações relativas dos dois estados de energia superiores são tais que a emissão Stokes é muito favorecida em relação à anti-Stokes. Mais ainda, o espalhamento Rayleigh tem uma probabilidade de ocorrência

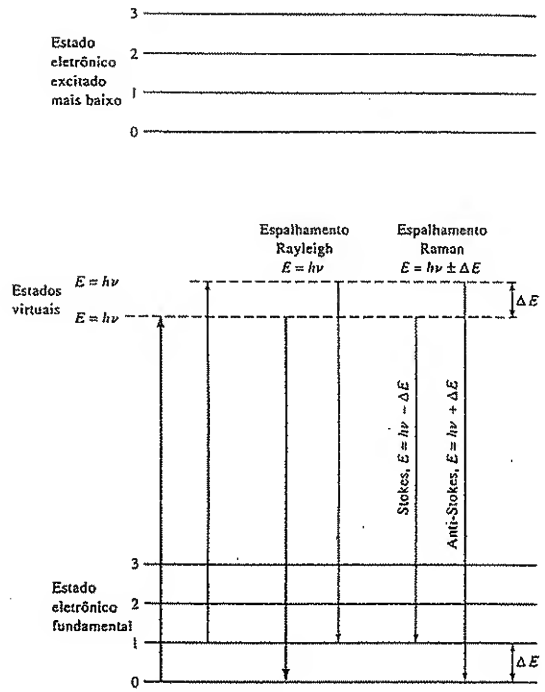


Figura 18-2 Origem dos espalhamentos Rayleigh e Raman.

muito maior que o Raman, porque o evento mais provável é a transferência de energia para moléculas no estado fundamental e a reemissão pelo retorno dessas moléculas ao estado fundamental. Finalmente, deve ser observado que a razão entre as intensidades anti-Stokes e Stokes aumenta com a temperatura porque uma fração maior das moléculas estará no primeiro nível excitado vibracionalmente nessas circunstâncias.

18A-3 Modelo Ondulatório dos Espalhamentos Raman e Rayleigh

Vamos supor que um feixe de radiação com freqüência ν_{ex} incida sobre uma solução de um analito. O campo elétrico E dessa radiação pode ser descrito pela equação

$$E = E_0\cos(2\pi\nu_{ex}t) \qquad (18\text{-}1)$$

onde E_0 é a amplitude da onda. Quando o campo elétrico da radiação interage com uma nuvem eletrônica de uma ligação do analito, induz um momento dipolar m na ligação que é dado por

$$m = \alpha E = \alpha E_0\cos(2\pi\nu_{ex}t) \qquad (18\text{-}2)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade denominada *polarizabilidade* da ligação. Essa constante é uma medida da deformação da ligação em um campo elétrico.

Para ser ativa no Raman, a polarizabilidade α de uma ligação precisa variar em função da distância entre os núcleos, de acordo com a equação

$$\alpha = \alpha_0 + \left(r - r_{eq}\right)\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \qquad (18\text{-}3)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio r_{eq} e a separação internuclear em qualquer instante é r. A variação na separação internuclear se altera com a freqüência da vibração ν_v e é dada por

$$r - r_{eq} = r_m\cos(2\pi\nu_v t) \qquad (18\text{-}4)$$

onde r_m é a separação internuclear máxima relativa à posição de equilíbrio. Substituindo a Equação 18-4 na 18-3 temos

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)r_m\cos(2\pi\nu_v t) \qquad (18\text{-}5)$$

Podemos, então, obter uma expressão para o momento dipolar induzido m substituindo a Equação 18-5 na Equação 18-2. Assim,

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)\cos(2\pi\nu_v t)\cos(2\pi\nu_{ex}t) \qquad (18\text{-}6)$$

Lembrando da trigonometria que

$$\cos x \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$$

Aplicando essa identidade à Equação 18-6, vemos que:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)\cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)\cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \qquad (18\text{-}7)$$

O primeiro termo nessa equação representa o espalhamento Rayleigh, que ocorre na freqüência de excitação ν_{ex}. O segundo e o terceiro termo correspondem respectivamente às freqüências Stokes e anti-Stokes $\nu_{ex} - \nu_v$ e $\nu_{ex} + \nu_v$. Aqui, a freqüência de excitação foi modulada pela freqüência vibracional da ligação. É importante notar que o espalhamento Raman *exige* que a polarizabilidade de uma ligação varie em função da distância – isto é, $\partial\alpha/\partial r$ na Equação 18-7 precisa ser maior que zero para que as linhas Raman apareçam.

Já evidenciamos que, para uma certa ligação, os *deslocamentos* de energia observados em um experimento Raman deveriam ser iguais às *energias* das suas bandas de absorção no infravermelho, desde que os modos vibracionais envolvidos sejam ativos tanto na absorção no infravermelho como no espalhamento Raman. A Figura 18-3 ilustra a semelhança dos dois tipos de espectros; vê-se que vários picos com valores de $\bar{\nu}$ e $\Delta\bar{\nu}$ idênticos existem para os dois compostos. No entanto, os tamanhos relativos dos picos correspondentes são freqüentemente muito diferentes; e ainda mais, certos picos que ocorrem em um espectro estão ausentes no outro.

As diferenças entre um espectro Raman e um no infravermelho não são surpreendentes quando consideramos que os mecanismos básicos, embora dependentes dos mesmos modos vibracionais, se originam de processos que são mecanisticamente diferentes. A absorção infravermelha exige que um modo vibracional da molécula tenha uma variação no momento de dipolo ou na distribuição de carga associada a ele. Então somente uma radiação de mesma freqüência pode interagir com a molécula e promovê-la a um estado vibracional excitado. Em contraste, o espalhamento envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, seguida por reemissão da radiação enquanto a ligação volta ao seu estado normal. Na sua forma distorcida, a molécula fica temporariamente polarizada, isto é, ela cria momentaneamente um momento dipolar induzido que desaparece por relaxação e reemissão. Devido a essa diferença fundamental no mecanismo, a atividade Raman de um dado modo vibracional pode diferir significativamente da sua atividade no infravermelho. Por exemplo, uma molécula homonuclear, como nitrogênio, cloro ou hidrogênio, não tem momento dipolar na posição de equilíbrio nem quando uma vibração de estiramento provoca uma variação na distância entre os núcleos. Assim, a absorção de radiação da freqüência de vibração não pode ocorrer. Por outro lado, a polarizabilidade da ligação entre os dois átomos de tal molécula varia periodicamente em fase com as vibrações de estiramento, atingindo um máximo na maior separação e um mínimo na máxima aproximação. Então, resulta um deslocamento Raman correspondente em freqüência ao do modo vibracional.

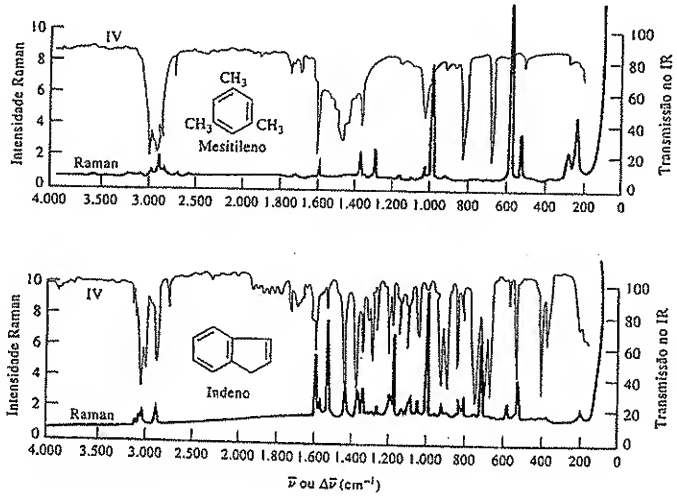


Figura 18-3 Comparação de espectros Raman e infravermelho (IR) *(cortesia de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT)*

É interessante comparar as atividades no infravermelho e Raman de modos vibracionais acoplados, como os descritos anteriormente (Seção 16A-5) para a molécula de dióxido de carbono. No modo simétrico, não ocorre variação de momento dipolar quando os dois átomos de oxigênio se afastam ou se aproximam do átomo de carbono central; assim, esse modo é inativo no infravermelho. A polarizabilidade, no entanto, varia em fase com a vibração, já que a distorção das ligações fica mais fácil à medida que elas esticam e mais difícil quando elas encurtam. Uma atividade Raman está associada a esse modo.

Em contraste, o momento dipolar do dióxido de carbono varia em fase com o modo vibracional anti-simétrico. Assim, um pico de absorção no infravermelho se origina desse modo. Por outro lado, uma vez que a polarizabilidade de uma das ligações aumenta à medida que ela estica, a polarizabilidade da outra decresce, resultando em nenhuma variação efetiva na polarizabilidade. Assim, a vibração de estiramento assimétrico é inativa no Raman.

Freqüentemente, como nos exemplos seguintes, partes dos espectros Raman e infravermelho são complementares, cada um estando associado com um conjunto de modos vibracionais da molécula. Outros modos vibracionais podem ser ativos tanto no Raman como no infravermelho. Por exemplo, todos os modos vibracionais do dióxido de enxofre fornecem picos tanto no Raman como no infravermelho. O tamanho dos picos difere, no entanto, porque as probabilidades das transições são diferentes para os dois mecanismos.

18A-4 Intensidades de Picos Raman Normais

A intensidade ou potência de um pico Raman normal depende de maneira complexa da polarizabilidade da molécula, da intensidade da fonte e da concentração do grupo ativo, bem como de outros fatores. Na ausência de absorção, a potência da emissão Raman aumenta com a quarta potência da freqüência da fonte; no entanto, raramente se pode levar vantagem dessa relação por causa da possibilidade da radiação ultravioleta causar fotodecomposição.

Geralmente, as intensidades Raman são diretamente proporcionais à concentração da espécie ativa. Nesse aspecto, a espectroscopia Raman lembra mais a fluorescência que a absorção, na qual a relação concentração-intensidade é logarítmica.

18A-5 Razão de Despolarização Raman[2]

As medidas Raman fornecem, além de informações sobre freqüência e intensidade, uma variável adicional que é, às vezes, útil na determinação de estruturas de moléculas, que é a *razão de despolarização*. Aqui, é importante distinguir cuidadosamente entre os termos *polarizabilidade* e *polarização*. O primeiro termo descreve uma propriedade molecular relacionada à deformação de uma ligação. A polarização, em contraste, é uma propriedade de um feixe de radiação e descreve o plano em que a radiação vibra.

Quando os espectros Raman são excitados por uma radiação plano-polarizada, como quando uma fonte *laser* é usada, observa-se que a radiação espalhada é polarizada em vários graus, dependendo do tipo de vibração responsável pelo espalhamento. A natureza desse efeito está ilustrada na Figura 18-4, na qual a radiação de um *laser* está mostrada como sendo polarizada no plano yz. Parte da radiação espalhada resultante é mostrada como sendo polarizada paralelamente ao feixe original, isto é, no plano xz; a intensidade dessa radiação é simbolizada pelo subscrito $\parallel$. O restante do feixe espalhado está polarizado no plano xy, que é perpendicular à polarização do feixe original; a intensidade dessa radiação polarizada perpendicularmente é mostrada pelo subscrito $\perp$. A razão de despolarização p é definida como

$$p = \frac{I_\perp}{I_\parallel} \qquad (18\text{-}8)$$

Experimentalmente, a razão de despolarização pode ser obtida inserindo-se uma lâmina de Polaroid ou outro polarizador entre a amostra e o monocromador. Obtêm-se, então, espectros com o eixo da lâmina paralelo, primeiramente ao plano xz e depois ao plano yz, mostrados na Figura 18-4.

A razão de despolarização depende da simetria das vibrações responsáveis pelo espalhamento. Por exemplo, o pico do tetracloreto de carbono em 459 cm^{-1} (Figura 18-1) origina-se de uma vibração de "respiração" totalmente simétrica, envolvendo o movimento simultâneo dos quatro átomos de cloro dispostos tetraedricamente, aproximando-se ou afastando-se do átomo de carbono central. A razão de despolarização é 0,005, indicando despolarização mínima; a linha de 459 cm^{-1} é dita *polarizada*. Em contraste, os picos do tetracloreto de carbono em 218 e 314 cm^{-1}, que se originam de vibrações não-simétricas, têm razões de despolarização de cerca de 0,75. A partir da teoria de espalhamento é possível demonstrar-se que a despolarização máxima para vibrações não-simétricas é 6/7, enquanto que para vibrações simétricas a razão é sempre menor que esse valor. A razão de despolarização é, assim, útil para correlacionar linhas Raman com modos de vibração.

[2] D.P. Strommen, *J. Chem. Educ.*, 1992, 69, 803.

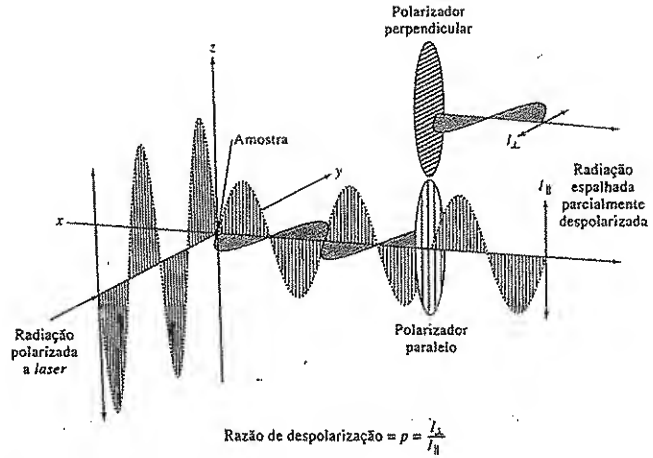


Figura 18-4 Despolarização resultante do espalhamento Raman.

18B INSTRUMENTAÇÃO

A instrumentação para a espectroscopia Raman moderna consiste de três componentes: uma fonte *laser*, um sistema de iluminação da amostra e um espectrômetro apropriado. No entanto, as exigências de desempenho desses componentes são mais rigorosas que para os espectrômetros moleculares já descritos, devido à pequena intensidade característica do sinal de espalhamento Raman quando comparado ao produzido pelo espalhamento Rayleigh.

18B-1 Fontes

As fontes usadas na espectrometria Raman moderna são quase sempre constituídas de *lasers*, porque suas altas intensidades são necessárias para produzir espalhamento Raman com intensidade suficiente para ser medido com uma relação sinal-ruído razoável. Cinco dos *lasers* mais comuns usados para a espectroscopia Raman estão listados na Tabela 18-1. Como a intensidade do espalhamento Raman varia com a quarta potência da freqüência, os *lasers* de íons de argônio e criptônio, que emitem nas regiões espectrais do verde e do azul, têm uma vantagem sobre os demais mostrados na tabela. Por exemplo, a linha do argônio em 488 nm produz linhas Raman que são três vezes mais intensas que as excitadas pela fonte de hélio/neônio com mesma potência incidente.

As duas últimas fontes na tabela, que emitem radiação no infravermelho próximo, estão encontrando cada vez mais aplicação como fontes de excitação. As fontes no infravermelho próximo têm duas grandes vantagens sobre os *lasers* de comprimentos de onda menores. A primeira é que podem ser operadas com potências muito maiores (até 50 W) sem causar fotodecomposição da amostra. A segunda é que não são energéticos o suficiente para popular um número significante de estados excitados eletrônicos que produzem fluorescência, na maior parte das moléculas. Conseqüentemente, a fluorescência é muito menos intensa ou inexistente com esses *lasers*. A linha de Nd:YAG em 1.064 nm é particularmente efetiva para se eliminar a fluorescência. As duas linhas do *laser* de arranjo de diodos em 782 e 830 nm também reduzem consideravelmente a fluorescência na maioria dos casos.

A Figura 18-5 ilustra um exemplo no qual a fonte de Nd:YAG elimina completamente a fluorescência de fundo. A curva superior foi obtida com equipamento Raman convencional usando a linha de 514,5 nm de um *laser* de íon argônio para excitação. A amostra foi o antraceno e a maior parte do sinal surge da fluorescência desse composto. A curva inferior é da mesma amostra, registrada com um espectrômetro com transformada de Fourier equipado com um *laser* Nd:YAG que emite em 1.064 nm. Observe a total ausência do sinal de fundo de fluorescência.

TABELA 18-1 Algumas Fontes de Laser Comuns para Espectroscopia Raman

Tipo de Fonte	Comprimento de Onda, nm
Íon argônio	488,0 ou 514,5
Íon criptônio	530,9 ou 647,1
Hélio/Neônio	632,8
Laser de diodo	782 ou 830
Nd:YAG	1.064

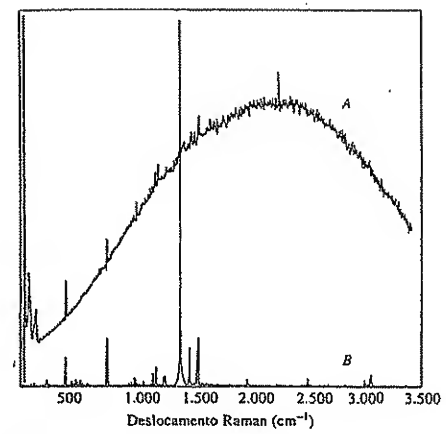


Figura 18-5 Espectros de antraceno. *A:* Instrumento convencional, excitação em, 5.145 Å. *B:* Instrumento com transformada de Fourier, excitação em 1,064 μm *(de B. Chase,* Anal. Chem., *1987, 59, 888A; com permissão; copyright 1987 American Chemical Society)*

Uma série de outros *lasers* estão disponíveis; indubitavelmente, fontes novas e melhores aparecerão no futuro. Existe uma necessidade de novas fontes porque precisa-se escolher uma que não seja absorvida pela amostra (exceto em medidas de Raman ressonante) ou pelo solvente.

18B-2 Sistema de Iluminação da Amostra

O manuseio de amostras para medidas espectroscópicas Raman é mais simples que o da espectrometria no infravermelho, porque pode-se usar vidro para janelas, lentes e outros componentes ópticos, em vez dos haletos cristalinos, frágeis e menos estáveis à atmosfera. Adicionalmente, uma fonte *laser* é facilmente focalizada em uma pequena área de amostra e a radiação emitida focalizada eficientemente em uma fenda. Conseqüentemente, amostras muito pequenas podem ser investigadas. Na verdade, um capilar de vidro, normalmente utilizado para medidas de ponto de fusão, é usado como suporte para amostras líquidas não-absorvedoras.

Amostras Líquidas

A Figura 18-6 mostra dois dos muitos sistemas para se trabalhar com líquidos. Cada um deles tem um filtro de interferência de banda passante, que transmite uma única linha

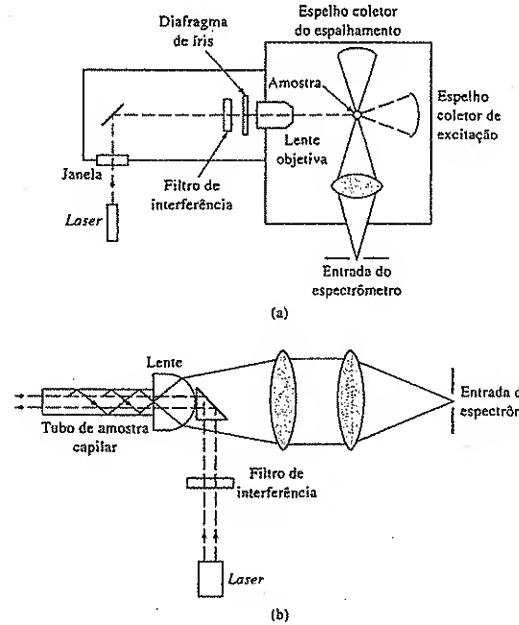


Figura 18-6 Dois sistemas de excitação da amostra.

da fonte *laser* e rejeita (> 99,9%) das outras linhas. O tamanho do tubo na Figura 18-6b está ampliado para mostrar detalhes da reflexão da radiação Raman pelas paredes; na realidade, o suporte é um capilar de vidro de 1 mm de diâmetro externo, com cerca de 5 cm de comprimento.

Uma grande vantagem no manuseio de amostras na espectroscopia Raman em comparação com o infravermelho é o fato de a água ser um espalhador Raman fraco, mas um forte absorvedor de radiação no infravermelho. Assim, soluções aquosas podem ser estudadas por espectroscopia Raman mas não por infravermelho. Essa vantagem é importante principalmente para sistemas biológicos e inorgânicos e em estudos relacionados à poluição de águas.

Amostras Sólidas

Espectros Raman de amostras sólidas são freqüentemente obtidos preenchendo-se uma pequena cavidade com a amostra, após esta ter sido pulverizada até se tornar um pó muito fino. Polímeros podem ser examinados diretamente, sem qualquer pré-tratamento de amostra. Para espalhadores incomumente fracos, como amostras gasosas diluídas, a cela é às vezes colocada entre os espelhos de um *laser*, conseguindo-se assim, uma potência de excitação maior. Outro modo de se produzir espectros Raman de amostras gasosas é a cela de passagem múltipla. Um tubo de vidro cilíndrico com espelhos em ambas as extremidades é preenchido com a amostra gasosa. O feixe de *laser* de excitação atravessa uma pequena janela em um dos espelhos e a seguir passa através da amostra muitas vezes. O espalhamento Raman resultante, perpendicular ao tubo de amostra e ao feixe do *laser* de excitação, é então focalizado na fenda de entrada do espectrômetro por uma lente grande.

Amostragem com Fibra Óptica

Uma das vantagens significativas da espectrometria Raman é que ela está baseada em radiação visível ou infravermelho próximo, que pode ser transmitida por uma distância considerável (até 100 m ou mais) através de fibras ópticas. A Figura 18-7a é um esquema de uma instrumentação típica para amostragem com uma sonda de fibra óptica. Aqui, uma lente objetiva de microscópio é utilizada para focalizar o feixe de *laser* de excitação em uma extremidade de um feixe de fibras, que leva a radiação a uma sonda de fibra óptica que está imersa na amostra. Como mostrado na Figura 18-7b, a sonda consiste dessas fibras de iluminação, rodeadas por fibras coletoras que conduzem a radiação espalhada ao monocromador. Na entrada do espectrômetro, as fibras coletoras estão dispostas linearmente, como na Figura 18-7c, de modo que iluminem toda a fenda.

A Figura 18-8 mostra como as sondas de fibra óptica podem ser usadas para se obter espectros em condições severas de amostragem, diretamente. Nesse caso, a sonda, encapsulada em um envoltório de vidro, foi inserida diretamente em uma amostra de polietileno fundido.

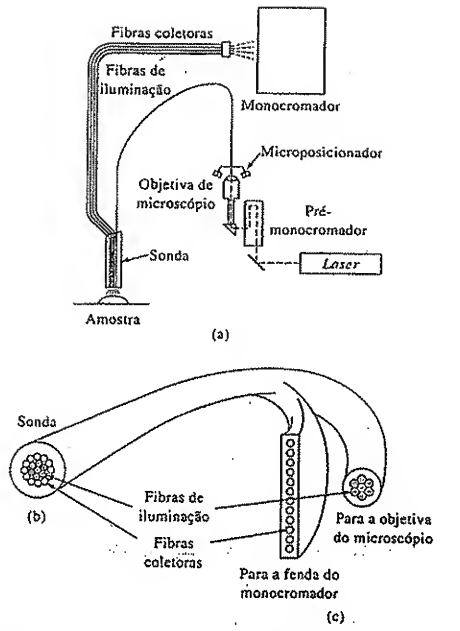


Figura 18-7 (a) Esquema de um sistema para se obter espectros Raman com sonda de fibra óptica; (b) vista de topo da sonda; (c) vista de topo das fibras coletoras na fenda de entrada do monocromador. O círculo escuro representa a fibra de iluminação e os círculos hachurados, as fibras coletoras *(ádaptado de R. L. McCreery, M. Fleischmann, and P. Hendra,* Anal. Chem., *1983, 55, 146; com permissão)*

18B-3 Espectrômetros Raman

Até o início dos anos 1980, os espectrômetros Raman eram semelhantes em projeto e usados do mesmo modo que os instrumentos dispersivos no ultravioleta/visível descritos na Seção 13 D-3. Muitos usavam sistemas de dupla rede de difração, para minimizar o acesso da radiação espúria ao transdutor. Fotomultiplicadoras serviam como transdutores. Agora, no entanto, a maioria dos espectrômetros Raman comercializados são instrumentos com transformada de Fourier equipados com transdutores de germânio resfriados ou instrumentos multicanal baseados em dispositivos de carga acoplada. Esses transdutores, em contraste com as válvulas fotomultiplicadoras, são sensíveis à radiação em 782 nm produzida por *lasers* de diodo, que promovem excitação Raman de muitos compostos sem fluorescência significativa. Os dispositivos de carga acoplada não são, infelizmente, sensíveis à radiação do *laser* Nd:YAG.

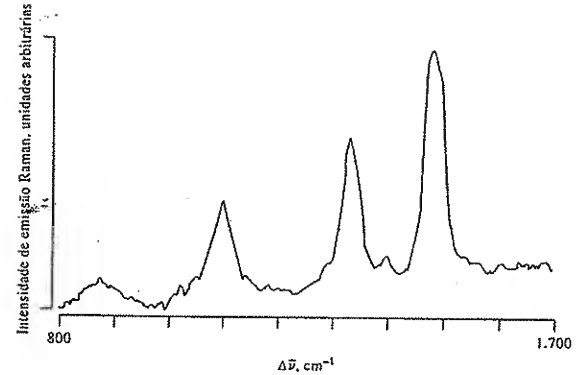


Figura 18-8 Espectro de polietileno fundido obtido com uma sonda de fibra óptica inserida no polímero fundido *(de R. L. McCreery, M. Fleischmann, and P. Hendra,* Anal. Chem., *1983, 55, 146; com permissão)*

Atualmente, há uma controvérsia na literatura sobre qual é o melhor tipo de instrumento para medidas Raman em amostras fluorescentes: instrumentos com transformada de Fourier ou instrumentos dispersivos baseados em detectores de carga acoplada. Até agora, não está claro qual será o mais amplamente adotado no futuro.

A Figura 18-9 apresenta um esquema de um instrumento para medidas Raman com transformada de Fourier. O interferômetro é do mesmo tipo usado em instrumentos de infravermelho. O transdutor é um fotocondutor de germânio refrigerado com nitrogênio líquido. Como a intensidade da linha Rayleigh é várias ordens de grandeza maior que a da linha Raman, filtros de interferência holográficos chamados de "*filtros dentados* (*notch filters*, em inglês)" ou um monocromador são normalmente usados no instrumento para limitar a radiação que chega ao transdutor a comprimentos de onda maiores que o da fonte. Com esse arranjo, apenas a porção Stokes do espectro é usada. Alguns instrumentos com transformada de Fourier utilizam filtros destinados a remover apenas o comprimento de onda da fonte *laser*. A despeito do sistema de filtro usado, a característica abrupta do perfil de transmitância do filtro limita as freqüências mais baixas que podem ser observadas.

A Figura 18-10 mostra um esquema de um espectrômetro Raman dispersivo típico com detector de carga acoplada. A fonte é um *laser* de diodo e um sistema de filtros que fornece radiação de 783 nm. Esse feixe é focalizado na extremidade da fibra de excitação por meio de uma lente e transmitido a uma sonda de fibra que consiste da fibra de excitação rodeada por 19 fibras coletoras. As últimas conduzem a emissão Raman à fenda de um monocromador, no qual passa por um filtro que elimina a radiação do espalhamento Rayleigh. Uma rede de difração com 600 linhas/mm dispersa a radiação e a reflete sobre um dispositivo de carga acoplada constituído de 258 por 1.152 *pixels*. Cada um dos 258 *pixels* verticais é somado antes da leitura.

A Figura 18-11 mostra algumas aplicações típicas de um espectrômetro dispersivo com sonda de fibra óptica. Para a obtenção dos dois espectros superiores, a sonda foi imersa diretamente nas amostras puras. Os dois espectros inferiores foram obtidos posicionando-se a sonda aproximadamente 3 mm acima das amostras sólidas. Observe que a Rodamina 6G é fortemente fluorescente, o que torna a obtenção de espectro Raman com radiação visível extremamente difícil. Usando-se a radiação em 783 nm de um *laser* de diodo, esse problema é evitado.

18C APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman tem sido aplicada a análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos.[3]

18C-1 Espectros Raman de Espécies Inorgânicas[4]

A técnica Raman é freqüentemente superior ao infravermelho para a investigação de sistemas inorgânicos porque podem ser empregadas soluções aquosas. Além disso, as energias vibracionais de ligações metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700 cm^{-1}, uma região do infravermelho que é difícil de ser estudada experimentalmente. Es-

[3] Veja *Analytical Raman Spectroscopy*, J. G. Grasselli and B. J. Bulkin, Eds. New York: Wiley, 1991.

[4] Veja K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed. New York: Wiley, 1996.

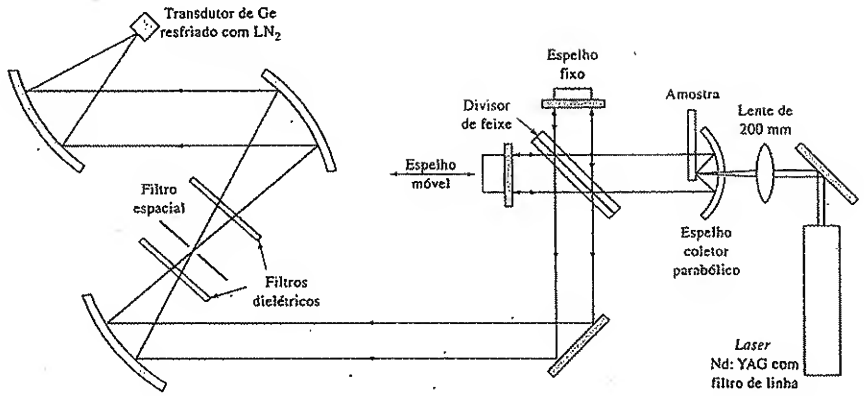


Figura 18-9 Diagrama óptico de um espectrômetro Raman com transformada de Fourier (LN_2 = nitrogênio líquido) *(de B. Chase,* Anal. Chem., *1987, 59, 884A; com permissão)*

sas vibrações são, no entanto, freqüentemente ativas no Raman e picos com valores de $\Delta\bar{\nu}$ nessa região são facilmente observados. Estudos de Raman são fontes de informação potencialmente úteis no tocante à composição, à estrutura e à estabilidade de compostos de coordenação. Por exemplo, vários compostos de halogênios e pseudo-halogênios produzem espectros Raman e são, assim, passíveis de serem investigados por esse método. Ligações metal-oxigênio também são ativas no Raman. Espectros para espécies como VO_4^{3-}, $Al(OH)_4^-$, $Si(OH)_6^{2-}$ e $Sn(OH)_6^{2-}$ têm sido obtidos; os estudos Raman têm sido úteis na determinação das estruturas prováveis de tais espécies. Por exemplo, em soluções de ácido perclórico, o vanádio(IV) parece estar presente como $VO^{2+}(aq)$ em vez de $V(OH)_2^{2+}(aq)$. Estudos de soluções de ácido bórico mostram que o ânion formado pela dissociação do ácido é $B(OH)_4^-$ tetraédrico, em vez de $H_2BO_3^-$. As constantes de dissociação de ácidos fortes, como H_2SO_4, HNO_3, H_2SeO_4 e H_5IO_6 foram calculadas a partir de medidas Raman. Parece provável que o futuro verá um uso ainda mais amplo da espectroscopia Raman para a verificação teórica e estudos estruturais de sistemas inorgânicos.

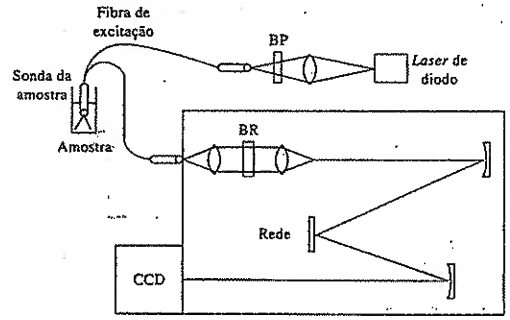


Figura 18-10 Espectrômetro Raman multicanal dispersivo com dispositivo de carga acoplada (CCD). BP é um filtro de interferência de banda passante; BR é um filtro de rejeição de banda Rayleigh *(adaptado de C. D. Newman, G. C. Bret, and R. L. McCreery,* Appl. Spectros., *1992, 46, 263; com permissão)*

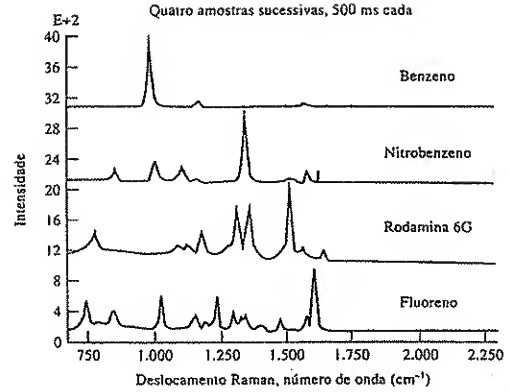


Figura 18-11 Quatro espectros Raman obtidos com o aparelho mostrado na Figura 18-10. Nos dois primeiros a sonda está imersa nas amostras; nos dois últimos a sonda está posicionada 3 mm acima das amostras sólidas *(adaptada de C. D. Newman, G. C. Bret, and R. L. McCreery,* Appl. Spectros., *1992, 46, 263: com permissão.)*

18C-2 Espectros Raman de Espécies Orgânicas

Os espectros Raman são semelhantes aos de infravermelho, no sentido em que têm regiões que são úteis para a detecção de grupos funcionais e regiões características de impressão digital que permitem a identificação de compostos específicos. Daimay *et al.* publicaram um tratado abrangente das freqüências fundamentais de grupos funcionais em Raman.[5]

Os espectros Raman dão mais informação sobre certos tipos de compostos orgânicos que os correspondentes no infravermelho. Por exemplo, a vibração de estiramento da ligação dupla de olefinas dá origem a absorções fracas e, às vezes, não-detectáveis no infravermelho. Por outro lado, a banda Raman (que, como a banda no infravermelho, aparece em cerca de 1.600 cm^{-1}) é intensa e sua posição é sensível à natureza dos substituintes, bem como à sua geometria. Assim, estudos Raman têm a possibilidade de fornecer informações úteis a respeito do grupo funcional olefínico que podem não ser reveladas por espectros no infravermelho. Essa afirmação se aplica a derivados de cicloparafinas também; esses compostos têm um pico Raman característico na região de 700 a 1.200 cm^{-1}. Esse pico tem sido atribuído a uma vibração de "respiração", na qual os núcleos se movem para dentro e para fora simetricamente com relação ao centro do anel. A posição do pico decresce continuamente de 1.190 cm^{-1} para o ciclopropano até 700 cm^{-1} para o ciclooctano; assim, a espectroscopia Raman parece ser uma ferramenta de diagnóstico excelente para se estimar o tamanho do anel em parafinas. O pico no infravermelho associado a essa vibração é fraco ou inexistente.

18C-3 Aplicações Biológicas da Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente aplicada ao estudo de sistemas biológicos.[6] As vantagens dessa técnica incluem a exigência de amostras pequenas, a sensibilidade mínima no tocante à interferência da água, o detalhamento espectral e a sensibilidade conformacional e ambiental.

18C-4 Aplicações Quantitativas

Os espectros Raman tendem a ser menos congestionados no que diz respeito aos picos do que os espectros no infravermelho. Como conseqüência, a superposição de picos em misturas é menos provável e medidas quantitativas são mais simples. Adicionalmente, os dispositivos de amostragem para Raman não estão sujeitos a ataque por umidade e pequenas quantidades de água na amostra não interferem. Apesar dessas vantagens, a espectroscopia Raman ainda não tem sido explorada amplamente para análise quantitativa. Essa falta de uso tem ocorrido principalmente devido ao custo relativamente alto dos espectrômetros Raman em relação ao da instrumentação de absorção. Espera-se que essa bar-

[5] L. Daimay, N.B. Colthup, W.G. Fately, and J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared & Raman Characteristic Frequencies of Organic Compounds.* New York: Wiley-Interscience, 1971.

[6] Para revisões sobre aplicações biológicas, veja P. R. Carey, *Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopy.* New York: Academic Press, 1982; A. T. Tu, *Raman Spectroscopy in Biology.* New York: Wiley, 1982; I. W. Levin and E. N. Lewis, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 1101A; P. V. Huong, in *Analytical Raman Spectroscopy*, J. G. Grasselli and B. J. Bulkin, Eds., Capítulo 11. New York: Wiley, 1991.

reira se torne menos importante assim que *lasers* de diodo de baixo custo proliferem.

Como feixes de *laser* podem ser focalizados precisamente, torna-se possível fazer análises quantitativas em amostras muito pequenas. Para esse trabalho, instrumentos chamados *microssondas de laser* são empregados. Essas microssondas têm sido usadas para determinar analitos em células de bactérias, componentes em partículas de fumaça e fuligem e espécies em inclusões microscópicas em minerais.

18D OUTROS TIPOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com o aperfeiçoamento de *lasers* sintonizáveis, vários métodos espectroscópicos de Raman foram desenvolvidos no início dos anos 1970. Segue uma breve discussão sobre as aplicações desses métodos.

18D-1 Espectroscopia Raman Ressonante[7]

O espalhamento Raman ressonante refere-se a um fenômeno em que as intensidades das linhas Raman são altamente intensificadas por excitação em comprimentos de onda que se aproximam muito de um pico de absorção *eletrônico* de um analito. Nessa circunstância, as magnitudes dos picos Raman associados às vibrações mais simétricas são aumentadas por um fator de 10^2 a 10^6. Como conseqüência, espectros Raman ressonantes têm sido obtidos em concentrações de analito de até 10^{-8} M. Esse nível de sensibilidade contrasta com os estudos Raman normais, que são normalmente limitados a concentrações maiores que 0,1 M. Como a intensificação das bandas Raman está restrita às bandas associadas com o cromóforo, os espectros Raman ressonantes usualmente consistem de apenas poucas linhas. Mais ainda, espectros Raman ressonantes podem ser obtidos muito seletivamente porque a excitação pode ser dirigida a bandas de absorção específicas.

A Figura 18-12a ilustra as variações de energia responsáveis pelo espalhamento Raman ressonante. Essa figura difere do diagrama energético do espalhamento Raman normal (Figura 18-2), porque um elétron é promovido a um estado eletrônico excitado, seguido por uma relaxação imediata a um nível vibracional do estado eletrônico fundamental. Como mostrado na figura, o espalhamento Raman ressonante difere da fluorescência (Figura 18-12b), porque a relaxação para o estado fundamental *não* é precedida da relaxação ao nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado. As escalas de tempo para os dois fenômenos são bastante diferentes, com a relaxação Raman ocorrendo em menos de 10^{-14} s, comparada com 10^{-6} a 10^{-8} s para a emissão de fluorescência.

[7] Para revisões breves sobre esse tópico, veja M. D. Morris and D. J. Wallan, *Anal. Chem.*, 1979, *51*, 182A; D. P. Strommen and K. Nakamoto, *J. Chem. Educ.*, 1977, *54*, 474; S. A. Asher, *Anal. Chem.*, 1993, *65*, 59A, 201A.

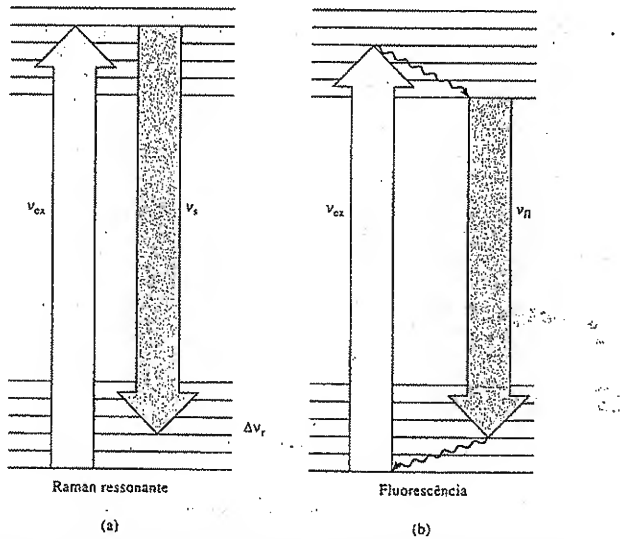


Figura 18-12 Diagrama energético para (a) espalhamento Raman ressonante e (b) emissão de fluorescência. A relaxação não-radiativa é mostrada com setas onduladas *(reproduzida com a permissão de M. D. Morris and D. J. Wallin,* Anal. Chem., *1979, 51, 185A; copyright 1979 American Chemical Society)*

As intensidades das linhas em um experimento de Raman ressonante aumentam rapidamente à medida que o comprimento de onda de excitação se aproxima do comprimento de onda do pico de absorção eletrônico. Assim, para se conseguir a melhor intensificação para uma faixa larga de máximos de absorção, é necessário um *laser* sintonizável. Com radiação *laser* intensa, a decomposição da amostra pode tornar-se um grande problema, porque os picos de absorção eletrônicos freqüentemente estão na região ultravioleta. Especificamente, uma absorção intensa causa aquecimento local na amostra, o que conduz à decomposição do analito. Para contornar esse problema, é prática usual mover a amostra no feixe focalizado do *laser*. Esse movimento é conseguido de dois modos: bombeando-se uma solução ou um líquido por um capilar montado na posição da amostra, ou girando-se uma cela cilíndrica contendo a amostra no feixe do *laser*. Assim, apenas uma pequena fração da amostra é irradiada a qualquer instante e o aquecimento e a decomposição da amostra são minimizados.

Talvez a aplicação mais importante da espectroscopia Raman ressonante seja o estudo de moléculas biológicas em condições fisiologicamente significativas, isto é, na presença de água e em níveis de concentração baixos ou moderados. Como exemplo, a técnica tem sido usada para determinar o estado de oxidação e de spin de átomos de ferro em hemoglobina e citocromo *c*. Nessas moléculas, as bandas Raman ressonantes são apenas devido aos modos vibracionais do cromóforo tetrapirrol. Nenhuma das outras bandas associadas com a proteína é intensificada e, conseqüentemente, estas bandas não interferem nas concentrações normalmente usadas.

Uma grande limitação à espectroscopia Raman ressonante é a interferência da fluorescência, seja do próprio analito ou de outras espécies presentes na amostra.

18D-2 Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície[8]

A espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS – do inglês, *surface enhanced Raman Spectroscopy*) envolve a obtenção de espectros Raman do modo usual em amostras que estão adsorvidas na superfície de partículas coloidais de metal (normalmente prata, ouro ou cobre) ou em superfícies ásperas desses metais. Por razões que ainda não são completamente compreendidas, as linhas Raman da molécula adsorvida são freqüentemente intensificadas por um fator de 10^3 a 10^6. Quando a intensificação por superfície é combinada com a técnica de intensificação por ressonância discutida na seção anterior, a intensificação efetiva da intensidade do sinal vale aproximadamente o produto das intensidades produzidas em cada técnica. Em conseqüência, limites de detecção no intervalo de 10^{-9} a 10^{-12} M têm sido observados.

Várias técnicas de manipulação da amostra são usadas na espectroscopia de intensificação por superfície. Em uma técnica, partículas coloidais de prata ou ouro são suspensas em uma solução diluída (normalmente aquosa) da amostra. A solução é colocada ou flui em um tubo de vidro estreito e é excitada por um feixe de *laser*. Em outro método, um filme fino de partículas coloidais de metal é depositado em uma lâmina de vidro e uma ou duas gotas da solução da amostra são depositadas no filme. O espectro Raman é então obtido do modo usual. Alternativamente, a amostra pode ser depositada em um eletrodo metálico áspero, que é, então, removido da solução e exposto à fonte *laser* de excitação.

18D-3 Espectroscopia Raman Não-Linear[9]

Na Seção 7B-3, mencionamos que muitos *lasers* são intensos o suficiente para produzir quantidades significativas de radiação não-lineares. Durante os anos 1970 e 1980, foram desenvolvidas muitas técnicas Raman que dependem de polarização induzida por campos de segunda ordem ou superiores. Essas técnicas são chamadas de métodos Raman não-lineares. Entre estes métodos, estão: *espalhamento Raman estimulado*, *efeito hiper-Raman*, *ganho Raman estimulado*, *espectroscopia Raman inversa*, *espectroscopia Raman coerente anti-Stokes* e *espectroscopia Raman coerente Stokes*. O método mais usado dentre estes é a espectroscopia Raman coerente anti-Stokes (CARS – do inglês, *coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*).[10]

As técnicas não-lineares têm sido usadas para se superar algumas das desvantagens da espectroscopia Raman convencional, ou seja, a sua baixa eficiência, sua limitação no ultravioleta próximo e no visível e sua suscetibilidade à interferência pela fluorescência. Uma grande desvantagem dos métodos não-lineares é que tendem a ser específicos para o analito e freqüentemente requerem vários *lasers* sintonizáveis diferentes para serem aplicáveis a diversas espécies. Até hoje, nenhum desses métodos não-lineares encontrou aplicação generalizada entre os não-especialistas. Por essa razão, não serão discutidos aqui.

[8] Para uma revisão sobre o assunto, veja R. L. Garrell, *Anal. Chem.* 1989, *61*, 401A.

[9] Para revisões breves, veja S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1021A; M. D. Morris and D. J. Wallin, *Anal. Chem.*, 1979, *51*, 182A. Para discussões mais aprofundadas, veja *Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy*, A. B. Harvey, Ed. New York: Academic Press, 1981; G. L. Eesely, *Coherent Raman Spectroscopy*. Elmsford, NY: Pergamon Press, 1981.

[10] Para revisões sobre CARS, veja A. B. Harvey, *Anal. Chem.*, 1978, *50*, 905A; J. F. Verdieck, R. J. Hall, and A. C. Eckbreth, *J. Chem. Educ.*, 1982, *59*, 495.

18E QUESTÕES E PROBLEMAS

18-1 Por que a razão entre as intensidades anti-Stokes e Stokes aumenta com a temperatura da amostra?

18-2 O que é um estado virtual?

18-3 Em quais comprimentos de onda (em nanômetros) deveriam aparecer as linhas Stokes e anti-Stokes do tetracloreto de carbono ($\tilde{\nu}$ = 218, 314, 459, 762 e 790 cm^{-1}), se a fonte for:
(a) *laser* de hélio-neônio (632,8 nm)?
(b) *laser* de íon argônio (488,0 nm)?

18-4 Suponha que as fontes de excitação do Problema 18-3 tenham a mesma potência. (a) Compare as intensidades relativas das linhas Raman do CCl_4 quando cada uma das duas fontes de excitação for usada. (b) Se as intensidades forem registradas com um sistema típico monocromador/fotomultiplicadora, por que as razões de intensidades medidas irão diferir das razões calculadas na parte (a)?

18-5 Em quais circunstâncias um *laser* de hélio-neônio seria preferível a um *laser* de íon argônio como fonte para Raman?

18-6 Para estados vibracionais, a equação de Boltzmann pode ser escrita como

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/kT}$$

onde N_0 e N_1 são as populações dos estados energéticos inferior e superior, respectivamente, ΔE é a diferença de energia entre os estados, k é a constante de Boltzmann e T, a temperatura em kelvins.

Para as temperaturas de 20 e 40°C, calcule as razões entre as intensidades das linhas anti-Stokes e Stokes para CCl_4 em (a) 218 cm^{-1}; (b) 459 cm^{-1}; (c) 790 cm^{-1}.

18-7 Os dados Raman abaixo foram obtidos para $CHCl_3$ com o polarizador do espectrômetro posicionado (1) paralelamente ao plano de polarização do *laser* e (2) a 90° do plano da fonte.

Calcule a razão de despolarização e indique quais picos Raman são polarizados.

		Intensidades Relativas	
	$\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1}	(1) $I_{\parallel}$	(2) $I_{\perp}$
(a)	760	0,60	0,46
(b)	660	8,4	0,1
(c)	357	7,9	0,6
(d)	258	4,2	3,2

Capítulo
19

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofreqüência de cerca de 4 a 900 MHz. Diferentemente das absorções no ultravioleta, visível e infravermelho, núcleos dos átomos, em vez de elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção. Adicionalmente, para se fazer com que os núcleos desenvolvam os estados de energia necessários para que a absorção aconteça, é necessário colôcar o analito em um campo magnético intenso.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma das ferramentas mais poderosas disponíveis para químicos e bioquímicos para elucidar a estrutura de espécies químicas. A técnica é útil também para a determinação quantitativa da espécie absorvente.[1]

A base teórica da espectroscopia de NMR foi proposta por W. Pauli em 1924, sugerindo que certos núcleos atômicos deveriam ter as propriedades de spin e momento magnético e que, conseqüentemente, a exposição a um campo magnético deveria levar a um desdobramento de seus níveis de energia. Durante a década seguinte, esses postulados foram verificados experimentalmente. Foi, no entanto, apenas em 1946 que Bloch, em Stanford, e Purcell, em Harvard, trabalhando independentemente, demonstraram que os núcleos absorvem radiação eletromagnética em um campo magnético intenso, como conseqüência do desdobramento de níveis de energia induzido pelo campo magnético. Os dois físicos dividiram o Prêmio Nobel de 1952 por seus trabalhos.

Nos primeiros cinco anos que se seguiram à descoberta da NMR, os químicos se conscientizaram que o ambiente molecular influencia a absorção de radiação de radiofreqüência (RF) por um núcleo em um campo magnético e que esse efeito pode ser correlacionado com a estrutura molecular. Em 1953, o primeiro espectrômetro de NMR de alta resolução projetado para estudos de estrutura química foi comercializado pela Varian Associates. Desde então, o crescimento da espectroscopia de NMR tem sido explosivo e a técnica tem tido um profundo efeito sobre o desenvolvimento da química orgânica, inorgânica e bioquímica. É improvável que tenha havido outro intervalo tão curto entre uma descoberta científica e sua aceitação generalizada e aplicação.[2]

Dois tipos gerais de espectrômetros de NMR estão atualmente em uso: ondas contínuas (CW) e ondas pulsadas, ou com transformada de Fourier (FT NMR). Todos os estudos iniciais foram realizados com instrumentos contínuos. Em aproximadamente 1970, no entanto, os espectrômetros com transformada de Fourier se tornaram disponíveis comercial-

[1] As referências a seguir são recomendadas para estudo adicional: E. D. Becker, *High Resolution NMR*, 2nd.ed. New York: Academic Press, 1980; F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd.ed. New York: Academic Press, 1988; R. H. Cox and D. E. Leyden, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd.ed., P. J. Elving, M. M. Bursey, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 10. New York: Wiley, 1983; R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*. New York: Wiley, 1988; J. W. Akitt, *NMR and Chemistry*, 2nd.ed. New York: Chapman and Hall, 1992; J. Wennel and J. Klinowski, *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance*. New York: Wiley, 1993.

[2] Para discussões interessantes sobre a história da NMR, veja E. D. Becker, *Anal. Chem.*, 1993, *65*, 295A; D. C. Lankin, R. R. Ferraro, and R. Jarnutowski, *Spectroscopy*, 1992, *7*(8), 18.

mente e agora esse tipo de instrumento domina o mercado. Em ambos, a amostra é posicionada em um forte campo magnético, que tem intensidade de vários tesla.[3] *Os espectrômetros contínuos são semelhantes em princípio aos instrumentos ópticos de absorção, nos quais um sinal de absorção é monitorado enquanto a freqüência da fonte é varrida lentamente. Em alguns instrumentos, a freqüência da fonte é mantida constante enquanto a intensidade do campo é varrida. Nos instrumentos pulsados, a amostra é irradiada com pulsos periódicos de energia RF que são direcionados para a amostra em ângulo reto em relação ao campo magnético. Esses pulsos de excitação originam um sinal no domínio do tempo que decai durante o intervalo entre os pulsos. Esse sinal é então convertido para um sinal no domínio de freqüência, usando-se uma transformação de Fourier, para fornecer um espectro semelhante ao obtido quando se usa um instrumento contínuo.*

Quase todos os instrumentos de NMR produzidos atualmente são do tipo transformada de Fourier e o uso dos instrumentos de onda contínua está limitado principalmente a aplicações de rotina, tal como a determinação do grau de hidrogenação em correntes de processamento de petróleo e determinação de água em óleos, produtos alimentícios e materiais agrícolas. Apesar da predominância dos instrumentos pulsados no mercado, achamos ser conveniente basear a explicação da teoria de NMR em experimentos de onda contínua e prosseguir desse ponto na direção da discussão de medidas pulsadas com transformada de Fourier.

19A TEORIA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Do mesmo modo que na espectroscopia óptica, tanto a mecânica clássica como a mecânica quântica são úteis para explicar o fenômeno de NMR. Os dois tratamentos resultam em relações idênticas. A mecânica quântica, no entanto, fornece uma relação útil entre freqüências de absorção e estados energéticos nucleares, enquanto a mecânica clássica fornece uma imagem física clara do processo de absorção e como ele é medido.

Nesta seção, forneceremos primeiramente uma descrição quântica da NMR que é aplicável tanto a medidas contínuas quanto a pulsadas. Em seguida, veremos uma aproximação clássica da NMR e mostraremos como ela fornece uma imagem útil da NMR contínua. Finalmente, completaremos com uma discussão sobre medidas com transformada de Fourier, baseada ainda em uma imagem clássica.

[3] O símbolo para campo magnético em unidades do SI é B; na convenção antiga, que ainda é amplamente usada, o símbolo é H. A unidade de intensidade de campo é o tesla (T), que é definido como $1\ T = 1\ kg\ s^{-2}A^{-1}$. Outra unidade que foi popular no passado e ainda é freqüentemente encontrada é o gauss (G). A relação entre as duas unidades é $10^4\ G = 1\ T$.

19A-1 Descrição Quântica da NMR

Para explicar as propriedades de certos núcleos, precisamos supor que eles girem em torno de um eixo e, portanto, tenham a propriedade de *spin*. Núcleos com spin têm um momento angular p. Mais ainda, a componente máxima observável desse momento angular é quantizada e tem que ser um múltiplo inteiro ou semi-inteiro de $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck. O número máximo de componentes de spin ou valores de p para um núcleo particular é o seu *número quântico de spin*, I. O núcleo terá, então, $2I + 1$ estados discretos. O componente de momento angular desses estados em qualquer direção terá valores de $I, I - 1, I - 2, \ldots, -I$. Na ausência de um campo externo, os vários estados têm energias *idênticas*.

Os quatro núcleos que têm sido mais usados pelos químicos orgânicos e bioquímicos são ^1H, ^{13}C, ^{19}F e ^{31}P, e são os únicos que consideraremos. O número quântico de spin para esses núcleos é 1/2. Assim, cada núcleo tem dois estados de spin correspondendo a $I = +1/2$ e $I = -1/2$. Núcleos mais pesados têm números de spin que vão desde zero, o que implica em que eles não têm um componente de spin intrínseco, até no mínimo 9/2.

Um núcleo carregado e giratório cria um campo magnético análogo ao campo produzido quando a eletricidade flui por uma bobina. O momento magnético resultante μ está orientado ao longo do eixo de spin e é proporcional ao momento angular p. Assim,

$$\mu = \gamma p \qquad (19\text{-}1)$$

onde a constante de proporcionalidade γ é a *razão giromagnética*, que tem valor diferente para cada tipo de núcleo. Como veremos, a razão giromagnética é também um fator na constante de proporcionalidade da relação entre a freqüência da energia absorvida e a intensidade do campo magnético mostrada na Equação 19-5. As razões giromagnéticas para os quatro elementos que estaremos considerando estão na segunda coluna da Tabela 19-1. A unidade no SI para essas constantes é radiano · tesla^{-1} · segundo^{-1}.

A relação entre spin nuclear e momento magnético leva a uma série de estados quânticos magnéticos observáveis m dados por

$$m = I, I-1, I-2, \cdots, -I \qquad (19\text{-}2)$$

Assim, os núcleos que iremos considerar têm dois números quânticos magnéticos, $m = +1/2$ e $m = -1/2$. Observe que as regras para se determinar os números quânticos nucleares são semelhantes às dos números quânticos eletrônicos.

Níveis de Energia em um Campo Magnético

Conforme mostrado na Figura 19-1, quando um núcleo com número quântico de spin de meio é colocado em um campo magnético externo B_0, seu momento magnético fica orientado em uma de duas direções com respeito ao campo, dependendo do seu estado quântico magnético. A energia potencial E de um núcleo nestas duas orientações, ou estados quânticos, é dada por

TABELA 19-1 Propriedades Magnéticas de Quatro Núcleos Importantes com Números Quânticos de Spin 1/2

Núcleo	Razão Giromagnética (radiano $T^{-1}\ s^{-1}$)	Abundância Isotópica, %	Sensibilidade Relativa[a]	Freqüência de Absorção, MHz[b]
^1H	$2{,}6752 \times 10^8$	99,98	1,00	200,00
^{13}C	$6{,}7283 \times 10^7$	1,11	0,016	50,30
^{19}F	$2{,}5181 \times 10^8$	100,00	0,83	188,25
^{31}P	$1{,}0841 \times 10^8$	100,00	0,066	81,05

[a] Em campo constante para número igual de núcleos.
[b] Em intensidade de campo igual a 4,69 T.

$$E = -\frac{\gamma m h}{2\pi} B_0 \qquad (19\text{-}3)$$

A energia do estado de menor energia, $m = +1/2$ (ver Figura 19-1), é dada por

$$E_{+1/2} = -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0$$

Para o estado $m = -1/2$, a energia é

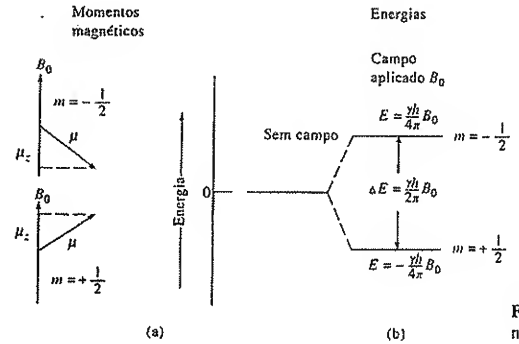
$$E_{-1/2} = \frac{\gamma h}{4\pi} B_0$$

Assim, a diferença de energia ΔE entre os dois estados é dada por

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{4\pi} B_0 - \left(-\frac{\gamma h}{4\pi} B_0\right) = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \qquad (19\text{-}4)$$

Como em outros tipos de espectroscopia, transições entre estados de energia podem ser conseguidas por absorção ou emissão de radiação eletromagnética de freqüência ν_0 que corresponde em energia a ΔE. Assim, substituindo-se a relação de Planck $\Delta E = h\nu_0$ na Equação 19-4, obtemos a freqüência da radiação necessária para provocar a transição

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \qquad (19\text{-}5)$$



Conforme sugerimos em um parágrafo anterior, a freqüência de uma transição magnética é proporcional à intensidade do campo aplicado B_0, com constante de proporcionalidade de $\gamma/2\pi$.

O exemplo a seguir revela que a radiação de radiofreqüência aproximadamente igual a 200 MHz é necessária para se obter uma alteração no alinhamento do momento magnético do próton de uma direção paralela ao campo para outra oposta a esta.

EXEMPLO 19-1

Muitos instrumentos de NMR de próton modernos usam um ímã que fornece intensidade de campo de 4,69 T. Em que freqüência o núcleo de hidrogênio absorveria nesse campo?

Substituindo a razão giromagnética do próton (Tabela 19-1) na Equação 19-5, encontramos

$$\nu_0 = \frac{(2{,}68 \times 10^8\ T^{-1}s^{-1})(4{,}69\ T)}{2p}$$
$$= 2{,}00 \times 10^8\ s^{-1} = 200\ MHz$$

Figura 19-1 Momentos magnéticos e níveis de energia para um núcleo com número quântico de spin de ± 1/2.

Distribuição de Partículas Entre Estados Quânticos Magnéticos

Na ausência de um campo magnético, as energias dos estados quânticos magnéticos de um núcleo são idênticas. Conseqüentemente, um conjunto grande de prótons contém um número idêntico de núcleos com números quânticos magnéticos de + 1/2 e – 1/2. Quando colocados em um campo magnético, no entanto, os núcleos tendem a se orientar de modo que o estado de energia mais baixa ($m = +1/2$) predomina. É instrutivo calcular a extensão desse predomínio em um experimento de NMR típico. Para esse propósito, a equação de Boltzmann (Equação 8-1) pode ser escrita na forma

$$\frac{N_j}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \qquad (19\text{-}6)$$

onde N_j é o número de prótons no estado de energia superior ($m = -1/2$), N_0 é o número no estado inferior ($m = +1/2$), k é a constante de Boltzmann ($1{,}38 \times 10^{-23}$ JK^{-1}), T é a temperatura absoluta e ΔE é definida pela Equação 19-4.

Substituindo-se a Equação 19-4 em 19-6, temos

$$\frac{N_j}{N_0} = \exp\left(\frac{-\gamma h B_0}{2\pi kT}\right) \qquad (19\text{-}7)$$

EXEMPLO 19-2

Calcule o número relativo de prótons nos estados magnéticos superior e inferior quando uma amostra é colocada em um campo de 4,69 T a 20°C.

Substituindo os valores numéricos na Equação 19-7, temos

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{\left(\frac{-(2{,}68\times10^{8}\,\mathrm{T^{-1}s^{-1}})(6{,}63\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})(4{,}69\,\mathrm{T})}{2\pi(1{,}38\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}})(293\,\mathrm{K})}\right)}$$

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{-3{,}26\times10^{-5}} = 0{,}999967$$

ou

$$\frac{N_j}{N_0} = 1{,}000033$$

Assim, para exatamente 10^6 prótons em níveis de energia mais altos, haverá

$$N_0 = 10^6/0{,}999967 = 1.000.033$$

no estado de energia inferior. Esse valor corresponde a um excesso de 33 ppm.

O Exemplo 19-2 mostra que o sucesso de uma medida de NMR depende de um excesso notavelmente pequeno, ~33 ppm, de prótons de menor energia. Se os números de núcleos nos dois estados fossem idênticos, no entanto, não observaríamos nenhuma absorção resultante, porque o número de partículas excitadas pela radiação igualaria exatamente o número produzindo emissão *induzida*.

Se expandirmos o lado direito da Equação 19-7 em série de Maclaurin e truncarmos a série depois do segundo termo, obtemos o importante resultado

$$\frac{N_j}{N_0} = 1 - \frac{\nu h B_0}{2\pi kT} \qquad (19\text{-}8)$$

A Equação 19-8 mostra que o número relativo de núcleos de energia menor em excesso está relacionado diretamente à intensidade do campo magnético. Assim, a intensidade de um sinal de NMR aumenta com a intensidade do campo. Essa dependência da sensibilidade do sinal com a intensidade do campo magnético levou os fabricantes a produzir ímãs com intensidades de campo de até 14 T.

19A-2 Descrição Clássica da NMR

Para se entender o processo de absorção e, em particular, a medida da absorção, uma imagem clássica do comportamento de uma partícula carregada em um campo magnético é útil.

Precessão dos Núcleos em um Campo

Vamos considerar, inicialmente, o comportamento de um corpo magnético não-giratório, como uma agulha de uma bússola, em um campo magnético externo. Se deslocada momentaneamente do alinhamento com o campo, a agulha vai oscilar em um plano, sobre o seu eixo, como conseqüência da força exercida pelo campo em ambas as suas extremidades; na ausência de atrito, as pontas da agulha irão flutuar para a frente e para trás em relação ao eixo do campo, indefinidamente. Um movimento muito diferente ocorre, no entanto, se o ímã está girando rapidamente em torno do eixo norte-sul. Devido ao efeito giroscópico, a força aplicada pelo campo ao eixo de rotação provoca um movimento, não no plano da força, mas perpendicular a esse plano; o eixo da partícula giratória, portanto, move-se em uma trajetória circular, isto é, o eixo de rotação da partícula entra em *precessão* em torno do vetor que representa o campo magnético aplicado. Esse movimento, ilustrado na Figura 19-2, é semelhante ao movimento de um giroscópio quando ele é deslocado da vertical pela aplicação de uma força lateral. A velocidade angular desse movimento, ω_0, em radianos por segundo, é dada por

$$\omega_0 = \gamma B_0 \qquad (19\text{-}9)$$

A velocidade angular pode ser convertida na freqüência de precessão ν_0, conhecida como *freqüência de Larmor*, por divisão por 2π. Assim,

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \qquad (19\text{-}10)$$

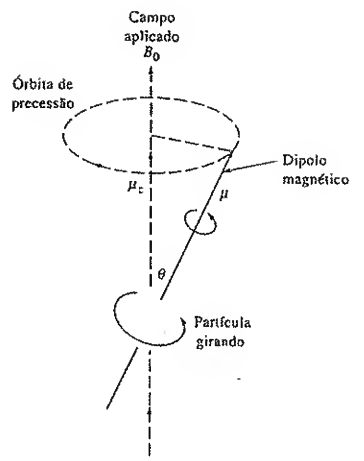


Figura 19-2 Precessão de uma partícula girante em um campo magnético.

Uma comparação da Equação 19-10 com a Equação 19-5 mostra que a freqüência de Larmor é idêntica à freqüência da radiação absorvida, obtida a partir de considerações da mecânica quântica.

Absorção em Experimentos de Onda Contínua

A energia potencial E da partícula carregada em precessão mostrada na Figura 19-2 é dada por

$$E = -\mu_z B_0 = -\mu B_0 \cos\theta \qquad (19\text{-}11)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor do campo magnético e o eixo de rotação da partícula, μ é o momento magnético da partícula e μ_z é o componente de μ na direção do campo magnético. Assim, quando energia de radiofreqüência é absorvida por um núcleo, o seu ângulo de precessão θ deve mudar. Agora imaginemos, para um núcleo com número quântico de spin de 1/2, que a absorção envolva uma inversão do momento magnético, que está orientado na direção do campo, para um estado no qual o momento esteja no sentido oposto. O processo está ilustrado na Figura 19-3. Para que ocorra a inversão do dipolo magnético, deve haver uma força magnética perpendicular ao campo fixo que se move em uma trajetória circular em fase com o dipolo em precessão. O momento magnético de uma *radiação circularmente polarizada* de freqüência apropriada apresenta essas propriedades necessárias, isto é, o vetor magnético dessa radiação tem um componente circular, como representado pelo círculo tracejado na Figura 19-3.[4] Se a freqüência de rotação do vetor magnético da radiação for a mesma da freqüência de precessão de um núcleo, podem ocorrer absorção e inversão. Como mostrado no próximo parágrafo, uma radiação circularmente polarizada de freqüência apropriada pode ser produzida por uma bobina de um oscilador de radiofreqüência.

A radiação produzida por uma bobina de um oscilador RF, que atua como fonte em instrumentos de NMR, é plano-polarizada. A radiação plano-polarizada, entretanto, consiste de radiação circularmente polarizada *d* e *l*. Como pode ser observado na Figura 19-4b, o vetor do componente *d* gira no sentido horário, de forma que a radiação se aproxima do observador; o componente *l* gira no sentido oposto. Como mostrado na parte inferior da figura, a soma dos dois vetores leva a um vetor resultante que vibra em um plano (Figura 19-4a).

Então, a radiação eletromagnética de uma bobina oscilante orientada perpendicularmente ao campo magnético fixo introduz uma radiação circularmente polarizada no volume da amostra em um plano adequado para absorção pelos núcleos da amostra. Somente o componente magnético da radiação de excitação que gira na direção da precessão é absorvido.

Processos de Relaxação em NMR

Quando um núcleo é exposto à radiação de freqüência apropriada, ocorre uma absorção devido ao ligeiro excesso de núcleos no estado de energia inferior que estão presentes no campo magnético forte. Esse excesso é pequeno, como indicado pelo resultado no Exemplo 19-2, de modo que há sempre o perigo que o processo de absorção iguale o número de núcleos nos dois estados e faça com que o sinal decresça e se aproxime de zero. Quando isso ocorre, diz-se que o sistema de spin está *saturado*. Para evitar a saturação, a velocidade de relaxação dos núcleos excitados para o nível de energia menor precisa ser tão grande quanto ou maior do que a velocidade com que eles absorvem a energia da radiofreqüência. Um caminho aparente de relaxação consiste na emissão de radiação com freqüência correspondente à diferença de energia entre os estados, o que resulta em fluorescência. A teoria de radiação, no entanto, mostra que a probabilidade de reemissão espontânea de fótons varia com o cubo da freqüência e que, em radiofreqüências, esse processo não ocorre em extensão significativa. Em estudos de NMR, portanto, a relaxação não-radiativa é de importância primordial.

Para se reduzir a saturação e se produzir um sinal de absorção facilmente detectável, a relaxação deveria ocorrer tão rapidamente quanto possível, isto é, o tempo de vida do estado excitado deveria ser pequeno. Um segundo fator – a relação inversa entre o tempo de vida de um estado excitado e a largura da sua linha de absorção – se opõe à vantagem de tempos de vida muito curtos. Assim, quando as velo-

[4] É importante ressaltar que, ao contrário da espectroscopia óptica, na qual é o campo elétrico da radiação eletromagnética que interage com a espécie absorvente, na espectroscopia de NMR é o campo magnético da radiação que excita as espécies absorventes.

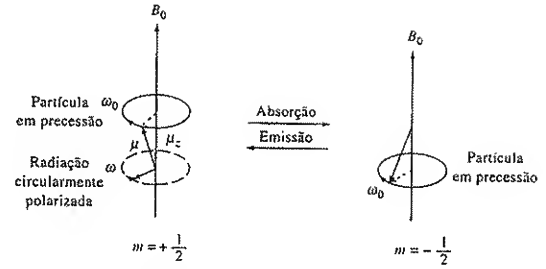


Figura 19-3 Modelo para a absorção de radiação por uma partícula em precessão.

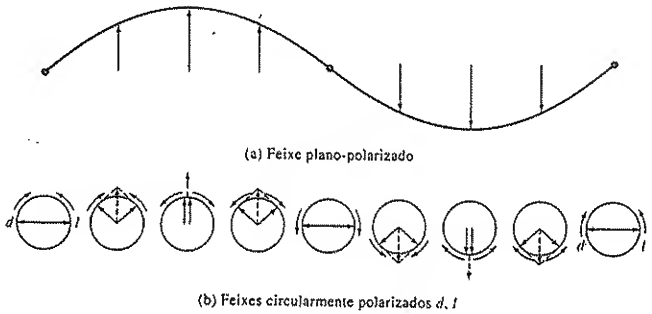


Figura 19-4 Equivalência de um feixe plano-polarizado e dois feixes circularmente polarizados (*d*, *l*) de radiação.

cidades de relaxação são altas, ou os tempos de vida são curtos, o alargamento das linhas impede medidas de alta resolução. Esses dois fatores opostos determinam que o tempo de vida ótimo para uma espécie seja de 0,1 a 10 s.

Há dois tipos importantes de processos de relaxação em espectroscopia NMR: (1) *relaxação spin-rede*, ou *longitudinal*, e (2) *relaxação spin-spin*, ou *transversal*.

Relaxação Spin-Rede. Os núcleos absorvedores em um experimento de NMR fazem parte de um grande conjunto de átomos, que constituem a amostra. O conjunto todo é denominado de *rede* (*lattice*, em inglês), não importando se a amostra é um sólido, um líquido ou um gás. Nos dois últimos estados, particularmente, os vários núcleos constituindo a rede estão em movimentos vibracionais e rotacionais violentos, o que cria um campo complexo em torno de cada núcleo magnético. O campo de rede resultante, então, contém um contínuo de componentes magnéticos e pelo menos alguns deles irão corresponder em freqüência e fase à freqüência de precessão do núcleo magnético de interesse. Esses componentes criados vibracional ou rotacionalmente interagem com os núcleos e os mudam do estado de spin superior para o inferior; a energia absorvida, então, simplesmente aumenta a amplitude das vibrações ou rotações térmicas. Essa variação produz, então, um aumento minúsculo da temperatura da amostra.

A relaxação spin-rede é um decaimento exponencial de primeira ordem caracterizado por um tempo de relaxação T_1, que é uma medida do tempo de vida médio dos núcleos no estado de maior energia. Além de depender da razão giromagnética do núcleo absorvedor, T_1 é afetado fortemente pela mobilidade da rede. Em sólidos cristalinos e líquidos viscosos, nos quais as mobilidades são pequenas, T_1 é grande. À medida que a mobilidade cresce (em temperaturas maiores, por exemplo), as freqüências vibracional e rotacional aumentam, aumentando assim a probabilidade de uma variação magnética da magnitude apropriada para uma transição de relaxação; T_1 fica menor como conseqüência. Em mobilidades muito grandes, por outro lado, as freqüências de variação são aumentadas ainda mais e espalhadas por uma faixa tão larga, que a probabilidade de uma freqüência apropriada para uma transição spin-rede decresce. O resultado é um mínimo na relação entre T_1 e mobilidade da rede.

Relaxação Spin-Spin. Vários outros efeitos tendem a diminuir os tempos de relaxação e, portanto, a alargar as linhas de NMR. Esses efeitos estão normalmente agrupados e descritos por um tempo de relaxação transversal, ou spin-spin, T_2. Os valores de T_2 são geralmente tão pequenos para sólidos cristalinos ou líquidos viscosos (até 10^{-4} s), que impedem o uso de amostras dessa espécie para espectros de alta resolução, a menos que sejam empregadas técnicas especiais. Essas técnicas são descritas brevemente em uma seção posterior que trata de estudos de NMR de ^{13}C em sólidos.

Quando dois núcleos vizinhos de mesma natureza têm velocidades de precessão idênticas mas estão em estados quânticos magnéticos diferentes, os campos magnéticos de ambos podem interagir para causar uma troca de estados, isto é, um núcleo no estado de spin mais baixo é excitado, enquanto o núcleo excitado relaxa para o estado de energia mais baixa. Não ocorre variação na população relativa de spin e, portanto, não ocorre uma diminuição na saturação, mas o tempo de vida médio de um núcleo excitado particular é diminuído. A conseqüência é um alargamento de linha.

Duas outras causas de alargamento de linha devem ser mencionadas. Ambas aparecem se B_0 na Equação 19-10 difere ligeiramente de núcleo para núcleo; sob essas circunstância, uma banda de freqüências, em vez de uma única freqüência, é absorvida. Uma causa de tal variação no campo estático é a presença na amostra de outros núcleos magnéticos, cujos spins criam campos locais que podem agir para aumentar ou diminuir a ação do campo externo sobre o núcleo de interesse. Em uma rede móvel, esses campos locais tendem a se cancelar, porque os núcleos que os estão causando estão em movimento rápido e aleatório. Em um sólido ou líquido viscoso, no entanto, os campos locais podem persistir por tempo suficiente para produzir uma série de intensidades de campo e, portanto, uma série de freqüências de absorção. Pequenas não-homogeneidades na própria fonte do campo também resultam em variações no campo estático. Esse efeito pode ser evitado se a amostra toda gira rapidamente no campo magnético.

19A-3 NMR com Transformada de Fourier[5]

Em medidas pulsadas de NMR, os núcleos em um campo magnético intenso são submetidos periodicamente a pulsos muito curtos de radiação de radiofreqüência intensa, como mostrado na Figura 19-5. A forma de onda na parte (a) da figura mostra o trem de pulsos, a largura de pulso e o intervalo de tempo entre pulsos. A vista expandida de um dos pulsos mostra que cada pulso é, na realidade, um pacote de radiação RF. As formas de onda são ilustrativas e não estão em escala. O pacote de radiação consiste de muito mais ciclos do que o que está desenhado. A largura dos pulsos τ é normalmente menor que 10 μs e a freqüência da radiação é da ordem de 10^2 a 10^3 MHz. O intervalo entre pulsos T é tipicamente de um a vários segundos. Durante T, um sinal de radiofreqüência no domínio do tempo, chamado *sinal de decaimento livre de indução* (FID – do inglês, *free induction decay*) é emitido pelos núcleos à medida que eles relaxam. O decaimento livre de indução pode ser detectado com uma bobina de receptor de rádio perpendicular ao campo magnético estático. De fato, uma única bobina é usada, tanto para emitir o pulso para a amostra como para detectar o sinal de decaimento. O sinal de FID é digitalizado e armazenado em um computador para processamento dos dados. Normalmente, os sinais de decaimento no domínio do tempo de

[5] Para discussões mais completas sobre NMR com transformada de Fourier, veja R. W. King and K. R. Williams, *J. Chem. Educ.*, 1989, 66, A213, A243; 1990, 67, A93, A125; A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. New York: Pergamon Press. 1987; J. W. Akitt, *NMR and Chemistry*, 3rd. ed. New York: Chapman and Hall. 1992; R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus. *Introduction to NMR Spectroscopy*. New York: Wiley, 1988.

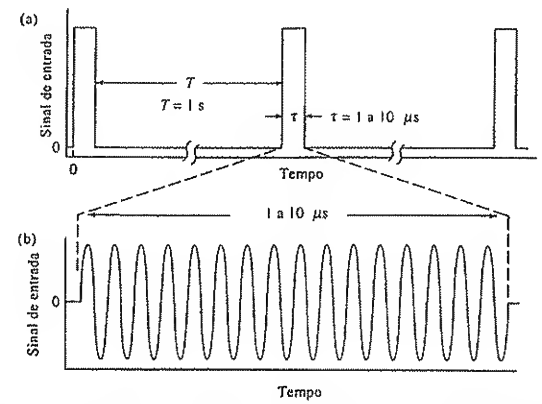


Figura 19-5 Sinal de excitação típico para NMR pulsada: (a) sequência de pulsos; (b) vista expandida do pulso de radiofreqüência, tipicamente de freqüência de algumas centenas de MHz. O eixo do tempo não está em escala.

vários pulsos sucessivos são somados para melhorar a relação sinal/ruído, como descrito na Seção 5C-2. Os dados somados são, então, convertidos a um sinal no domínio de freqüência por uma transformação de Fourier e, finalmente, uma filtragem digital pode ser aplicada aos dados para melhorar ainda mais a relação sinal/ruído. O resultado no domínio de freqüência é semelhante a um espectro produzido por um experimento de varredura em modo de onda contínua.

Para se descrever os eventos que ocorrem em um experimento de NMR pulsada, é interessante usar um conjunto de coordenadas cartesianas com o campo magnético na direção do eixo z, como mostrado na Figura 19-6a. As setas finas são os vetores de momento magnético de alguns núcleos no estado de energia inferior ($m = +1/2$). As orientações desses vetores em relação ao eixo z são aleatórias e todos estão girando na freqüência de Larmor ω_0. Esses núcleos em excesso criam um momento magnético estacionário M alinhado com o eixo z, como mostrado pela seta mais grossa.

Na discussão que se segue, ajuda imaginar que as coordenadas na Figura 19-6 estão girando em torno do eixo z exatamente na freqüência de Larmor. Com esse *sistema de coordenadas giratórias*, os vetores de momento magnético individuais ficam fixos no espaço com a orientação mostrada na figura. A menos que seja mencionado, as partes restantes desta figura são discutidas em termos desse sistema referencial de coordenadas giratórias, em vez de um sistema referencial de coordenadas estático ou do laboratório.

Excitação Pulsada

A Figura 19-6b mostra a posição do momento magnético intrínseco no instante em que o pulso de radiação de radiofreqüência, deslocando-se na direção do eixo x, atinge a amostra. O campo *magnético* da radiação eletromagnética incidente é simbolizado por B_1. No sistema de coordenadas giratório, B_1 e o vetor de magnetização da amostra M são estáticos, um na direção do eixo x e o outro perpendicular a ele. Um estudo de física básica mostra que, a cada pulso, M sofre um torque que o desvia do eixo z. Como mostrado nas Figuras 19-6c e 19-6d, esse torque gira o momento magnético M da amostra em torno do eixo x no plano yz.[6] A extensão da rotação depende da duração do pulso τ, conforme a equação

$$\alpha = \gamma B_1 \tau \qquad (19\text{-}12)$$

onde α é o ângulo de rotação em radianos. Para muitos experimentos com transformada de Fourier, escolhe-se uma duração de pulso de modo que α seja 90 graus ou $\pi/2$ radianos, como mostrado na Figura 19-6d. Tipicamente, o tempo necessário para se atingir este ângulo é de 1 a 10 μs. Uma vez que o pulso tenha terminado, os núcleos começam a relaxar e retornar às suas posições de equilíbrio, como mostrado na Figura 19-6e. Conforme discutido na seção anterior, a relaxação ocorre por dois mecanismos independentes: interações spin-rede e spin-spin. Após alguns segundos, como resultado dessas interações, os núcleos voltam aos seus estados originais, como mostrado na Figura 19-6a.

Quando um núcleo volta ao seu estado de equilíbrio após ter sido desviado por um pulso de radiação de RF, como mostrado na Figura 19-6e, há um decréscimo no momento magnético M_y na direção do eixo y e um aumento no momento magnético M_z na direção do eixo z. A Figura 19-7 dá uma imagem mais detalhada dos mecanismos dos dois processos de relaxação, vistos desta vez em um sistema de coordenadas estático. Na relaxação spin-rede, a magnetização na direção do eixo z aumenta até retornar ao seu valor original, como mostrado na Figura 19-6a. Na relaxação spin-spin, os núcleos trocam energia de spin uns com os outros, de modo que alguns agora precessionam mais rapidamente que a freqüência de Larmor, enquanto outros se movem mais lentamente. O resultado é que os spins começam a se espalhar no plano xy, como mostrado no lado direito da Figura 19-7. Em última análise, isso leva a um decréscimo até zero do momento magnético na direção do eixo y. Não pode haver um componente magnético residual no plano xy quando a relaxação for completa na direção do eixo z, o que significa que $T_2 \leq T_1$.

[6] Uma compreensão de porque a NMR é uma técnica de "ressonância" pode ser obtida através da Figura 19-6. Ressonância é uma condição na qual a energia é transferida de tal modo que uma pequena perturbação periódica produz uma mudança grande em algum parâmetro do sistema que está sendo perturbado. A NMR é uma técnica de ressonância porque a pequena perturbação periódica B_1 produz uma grande mudança na orientação do vetor de magnetização M da amostra (Figura 19-6d). Na maioria dos experimentos, B_1 é menor que B_0 por duas ou mais ordens de magnitude.

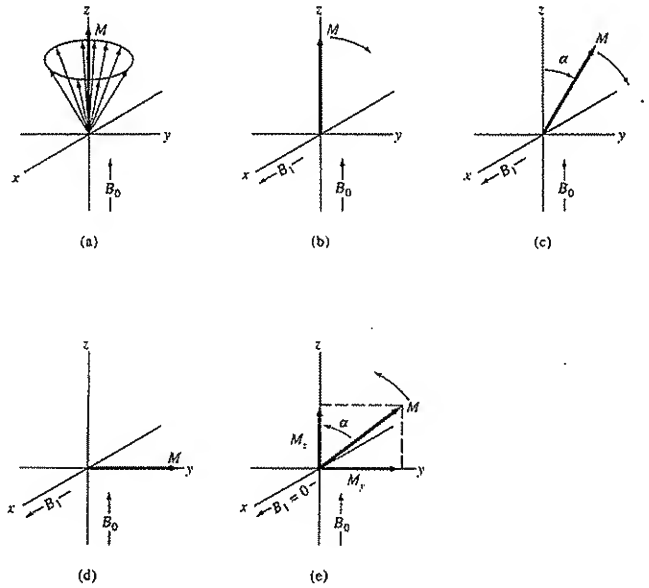


Figura 19-6 Comportamento dos momentos magnéticos de núcleos em um campo giratório em um experimento de pulso de 90 graus: (a) vetores magnéticos dos núcleos de energia inferior em excesso exatamente antes do pulso; (b), (c), (d) rotação do vetor magnetização da amostra M durante o tempo de duração do pulso; (e) relaxação após o término do pulso.

Decaimento Livre de Indução (FID)

Vamos voltar à Figura 19-6d e considerar a situação quando um sinal B_1 vai a zero no fim do pulso. Agora, no entanto, é útil imaginarmos o que está acontecendo no sistema de coordenadas de laboratório, em vez de no sistema giratório. Se as coordenadas estão fixadas, o momento magnético M agora gira no sentido horário em torno do eixo z na freqüência de Larmor. Esse movimento gera um sinal de radiofreqüência que pode ser detectado por uma bobina na direção do eixo x. Conforme mencionado anteriormente, ele pode ser detectado com a mesma bobina que é usada para produzir o pulso original. À medida que a relaxação ocorre, esse sinal decresce exponencialmente e tende a zero à medida que o vetor magnético se aproxima do eixo z. Esse sinal, no domínio do tempo, é o decaimento livre de indução mencionado anteriormente; ele é finalmente convertido ao sinal no domínio de freqüência pela transformação de Fourier.

A Figura 19-8 mostra o decaimento livre de indução observado para núcleos de ^{13}C quando eles são excitados por um pulso de RF com freqüência *exatamente* igual à freqüência de Larmor dos núcleos. O sinal é produzido pelos quatro núcleos de ^{13}C do dioxano, que se comportam identicamente no campo magnético. O FID na Figura 19-8a é uma curva exponencial que tende a zero após alguns décimos de segundo. O ruído aparente superposto no padrão de decaimento é um artefato experimental causado por bandas laterais que giram e, para o propósito da nossa discussão, pode ser desprezado. A Figura 19-8b é a transformada de Fourier da curva na Figura 19-8a, que mostra à esquerda o pico único de absorção de ^{13}C para o dioxano. Quando a freqüência de irradiação ν difere pouco da freqüência de Larmor $\omega_0/2\pi$, como é normalmente o caso, o decaimento exponencial será modulado por uma onda senoidal de freqüência $|\nu - \omega_0/2\pi|$. Esse efeito é mostrado na Figura 19-9, na qual a diferença entre as duas freqüências é 50 Hz.

Quando núcleos magneticamente diferentes estão presentes, o FID apresenta um padrão distinto de batimento, como o da Figura 19-10a, que é o espectro dos núcleos de ^{13}C em ciclohexeno. Esse composto tem três pares de átomos de carbono magneticamente diferentes: o par de carbonos olefínicos, o par de átomos de carbono alifáticos adjacentes ao par olefínico e o par que está diretamente oposto ao grupo olefínico. As linhas na Figura 19-10b que diferem por 62 Hz originam-se dos dois pares de carbonos alifáticos. O par de carbonos olefínicos é responsável pelo pico único à esquerda. Em compostos que têm várias linhas de absorção, o FID torna-se muito complexo. Em cada caso, no entanto, o sinal de decaimento no domínio do tempo contém toda a informação necessária para produzir um espectro de absorção no domínio de freqüências usando-se a transformação de Fourier.

19A-4 Tipos de Espectros de NMR

Há vários tipos de espectros de NMR que dependem do tipo de instrumento utilizado, do tipo de núcleo envolvido, do estado físico da amostra, do ambiente do núcleo do analito e do propósito da aquisição dos dados. A maioria dos espectros de NMR podem, no entanto, ser classificados ou como *de linhas largas* ou *de alta resolução*.

Espectros de Linhas Largas

Os espectros de linhas largas são aqueles em que a largura de banda da fonte das linhas é larga o suficiente para obscurecer a estrutura fina devido ao ambiente químico. A Figura 19-11 é um espectro de linhas largas de uma mistura de vários isótopos. Um pico único está associado a cada espécie. Espectros de linhas largas são úteis para a determinação quantitativa de isótopos e estudos do ambiente físico das espécies absorvedoras. Os espectros de linhas largas são obtidos normalmente com campos magnéticos relativamente pouco intensos.

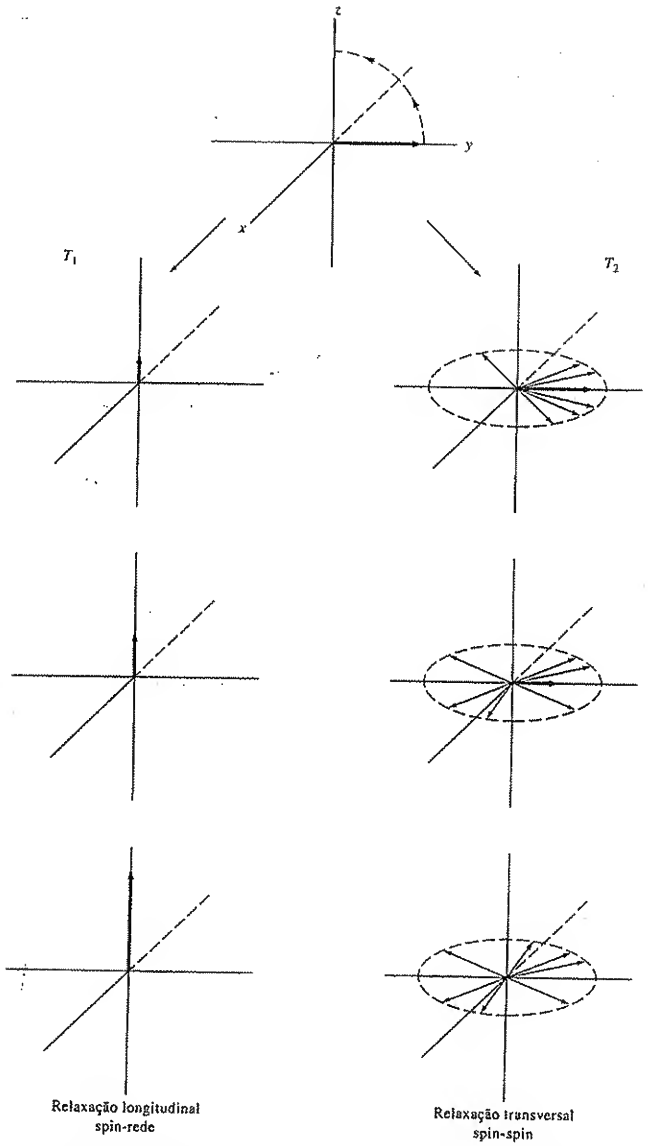


Figura 19-7 Dois processos de relaxação nuclear. A relaxação longitudinal ocorre no eixo z; a transversal, no plano *xy (cortesia do Professor Stanford L. Smith, University of Kentucky, Lexington, KY)*

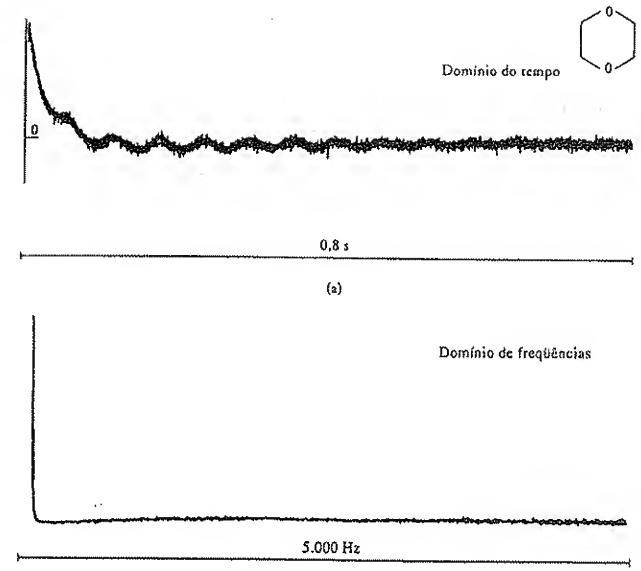


Figura 19-8 (a) Sinal FID para ^{13}C em dioxano quando a freqüência é igual à freqüência de Larmor; (b) transformada de Fourier de (a) *(de R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus,* Introduction to NMR Spectroscopy, *p. 89. New York: Wiley, 1988; reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

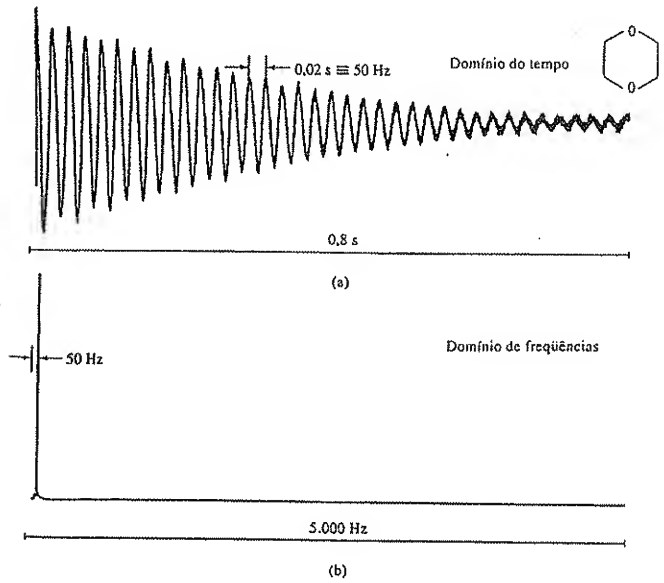


Figura 19-9 (a) Sinal FID de ^{13}C em dioxano quando a freqüência do pulso difere da freqüência de Larmor em 50 Hz; (b) transformada de Fourier de (a) *(de R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus,* Introduction to NMR Spectroscopy, *p. 90. New York: Wiley, 1988; reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

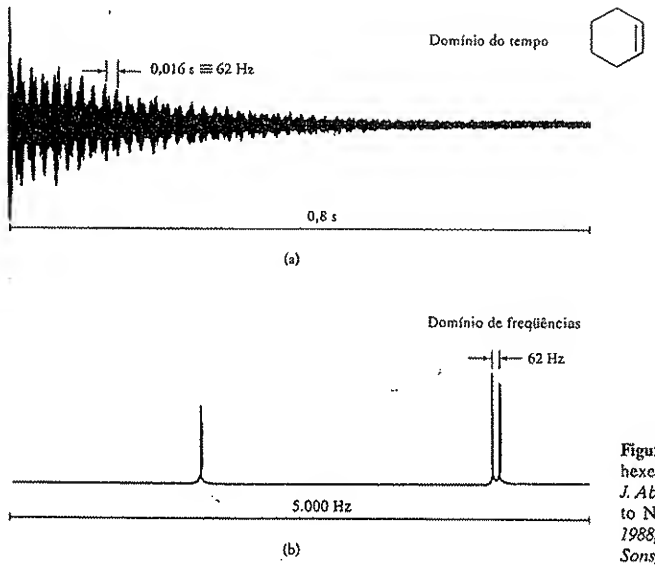


Figura 19-10 (a) Sinal de FID para ^{13}C em ciclo-hexeno; (b) transformada de Fourier de (a) *(de R. J. Abraham, J. Fisher and P. Loftus,* Introduction to NMR Spectroscopy, *p. 91. New York: Wiley, 1988; reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

Espectros de Alta Resolução

A maioria dos espectros de NMR são *de alta resolução* e são coletados por instrumentos capazes de diferenciar freqüências muito próximas, de 0,01 ppm ou menos. Para um dado isótopo, tais espectros normalmente apresentam vários picos, que resultam de diferenças nos seus ambientes químicos. A Figura 19-12 mostra dois espectros de alta resolução dos prótons do etanol. No espectro superior, três picos aparecem, originando-se de absorção dos prótons de CH_3, CH_2 e OH. Como mostrado no espectro de alta resolução na Figura 19-12b, dois dos três picos podem ser resolvidos em picos adicionais. As discussões que se seguem tratam exclusivamente de espectros de alta resolução.

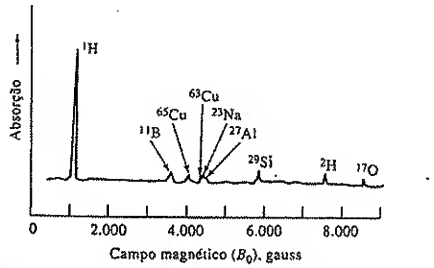


Figura 19-11 Espectro de NMR de baixa resolução de água em um recipiente de vidro. Freqüência = 5 MHz.

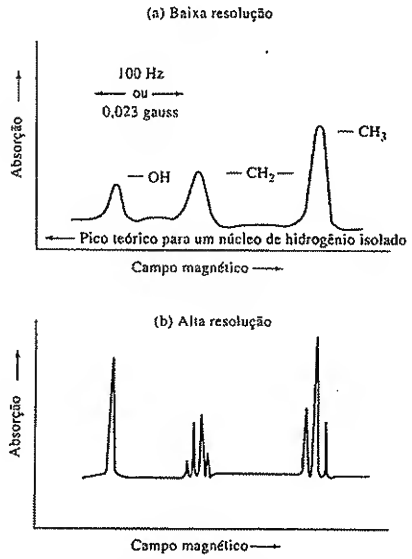


Figura 19-12 Espectros de NMR de etanol na freqüência de 60 MHz. Resolução: (a) ~1/10⁶; (b) ~1/10⁷.

19B EFEITOS DO AMBIENTE NOS ESPECTROS DE NMR

A freqüência da radiação de RF que é absorvida por um certo núcleo é fortemente afetada pelo seu ambiente químico, isto é, por elétrons e núcleos próximos. Em conseqüência, mesmo moléculas simples produzem uma grande quantidade de informação espectral que pode servir para elucidar as suas estruturas químicas. A discussão que se segue enfatiza os espectros de prótons, porque ^1H é o isótopo que tem sido mais amplamente estudado. É conveniente notar que a maioria dos conceitos desta discussão se aplica igualmente a espectros de outros isótopos.

19B-1 Tipos de Efeitos do Ambiente

Os espectros de álcool etílico, mostrados na Figura 19-12, ilustram dois tipos de efeitos do ambiente. A curva na Figura 19-12a, obtida com um instrumento de baixa resolução, mostra três picos de prótons com áreas nas razões 1:2:3 (da esquerda para a direita). Com base nessa razão, parece lógico atribuir-se os picos aos prótons dos grupos hidroxila, metileno e metila, respectivamente. Outras evidências confirmam essa conclusão; por exemplo, se o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila for substituído por deutério, o primeiro pico desaparece dessa parte do espectro. Assim, ocorrem pequenas diferenças na freqüência de absorção do próton; tais diferenças dependem do grupo ao qual o átomo de hidrogênio está ligado. Esse efeito é denominado *deslocamento químico*.

O espectro de alta resolução de etanol, mostrado na Figura 19-12b, mostra que dois dos três picos de prótons estão desdobrados em picos adicionais. Esse segundo efeito de ambiente, que está superposto ao deslocamento químico, tem uma causa diferente; ele é chamado de *desdobramento spin-spin*.

Tanto o deslocamento químico como o desdobramento spin-spin são importantes em uma análise estrutural. Experimentalmente, os dois são facilmente distinguidos, porque as separações entre picos resultantes do deslocamento químico são diretamente proporcionais à intensidade do campo magnético ou à freqüência do oscilador. Assim, se o espectro da Figura 19-12a for adquirido a 100 MHz em vez de 60 MHz, a distância horizontal entre qualquer conjunto de picos será aumentada por um fator 100/60, como mostrado na Figura 19-13. Em contraste, a distância entre os picos da estrutura fina de um grupo não é alterada por essa variação de freqüência.

Origem do Deslocamento Químico

O deslocamento químico é causado por pequenos campos magnéticos gerados pelos elétrons que circulam ao redor dos núcleos. Esses campos geralmente se opõem ao campo aplicado. Como conseqüência, os núcleos estão expostos a um campo efetivo que é um pouco menor que o campo externo. A magnitude do campo gerado internamente é diretamente proporcional ao campo externo aplicado, de modo que podemos escrever

$$B_0 = B_{apl} - \sigma B_{apl} = B_{apl}\,(1 - \sigma) \qquad (19\text{-}13)$$

onde B_{apl} é a magnitude do campo aplicado e B_0 é a *magnitude do campo resultante, que determina o comportamento de ressonância do núcleo*. A quantidade σ é a *constante de blindagem*, que é determinada pela densidade eletrônica e

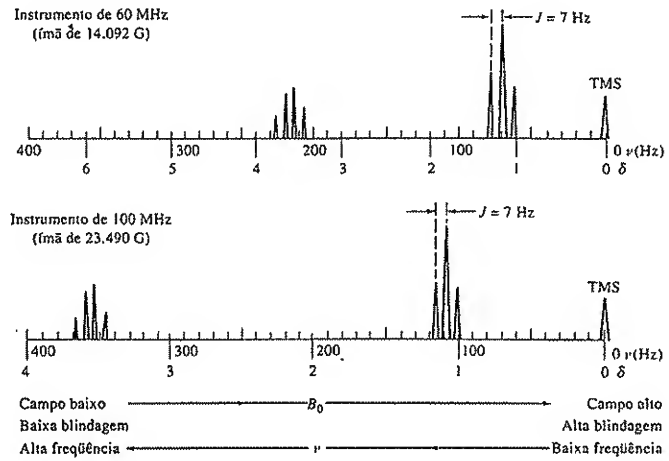


Figura 19-13 Escalas de abscissas para espectros de NMR.

sua distribuição espacial em torno do núcleo; a densidade eletrônica depende da estrutura do composto que contém o núcleo. Substituindo a Equação 19-5 na Equação 19-13, teremos a condição de ressonância em termos de freqüência, isto é,

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma) = k(1 - \sigma) \qquad (19\text{-}14)$$

onde $k = \gamma B_0/2\pi$.

A constante de blindagem de prótons em um grupo metila é maior que a constante correspondente de prótons do grupo metileno e é ainda menor para o próton em um grupo — OH. Para um núcleo de hidrogênio isolado, a constante de blindagem é zero. Assim, para se levar qualquer dos prótons do etanol à ressonância em uma dada freqüência do oscilador de excitação ν, é necessário se usar um campo B_{apl} que seja maior do que B_0 (Equação 19-13), ou seja, o valor de ressonância do próton isolado. Alternativamente, se o campo aplicado é mantido constante, a freqüência do oscilador precisa ser aumentada para se conseguir a condição de ressonância. Uma vez que σ é diferente para prótons em vários grupos funcionais, o campo aplicado necessário irá diferir de grupo para grupo. Esse efeito é mostrado no espectro de etanol na Figura 19-12a, no qual o próton da hidroxila aparece no campo aplicado mais baixo, a seguir os prótons do metileno e finalmente os prótons do grupo metila. Observe que todos esses picos aparecem em campos aplicados maiores que o campo teórico para o núcleo de hidrogênio isolado, que fica bem à esquerda no espectro da Figura 19-12a. Note também que, se a freqüência do campo magnético for mantida constante em um valor necessário para excitar o próton do grupo metila, a freqüência precisará ser aumentada para se trazer os prótons do grupo metileno à condição de ressonância.

Origem do Desdobramento Spin-Spin

O desdobramento de picos com deslocamento químico ocorre quando o momento magnético de um núcleo interage com os momentos magnéticos de núcleos vizinhos imediatamente adjacentes. O momento magnético criado por um núcleo giratório afeta a distribuição dos elétrons nas suas ligações com outros núcleos. Essa variação na distribuição dos elétrons produz variações no campo magnético de núcleos vizinhos, causa um desdobramento de níveis de energia e, portanto, transições múltiplas. Esse acoplamento magnético de núcleos transmitido por elétrons da ligação é comumente denominado *interação de polarização*. Assim, a estrutura fina do pico de metileno mostrado na Figura 19-12b pode ser atribuída aos efeitos dos spins dos prótons metílicos adjacentes. De forma análoga, o desdobramento do pico metílico em três picos menores é causado pelos prótons metilênicos adjacentes. Esses efeitos são independentes do campo aplicado e estão superpostos aos efeitos do deslocamento químico. O desdobramento spin-spin é discutido com mais detalhes na Seção 19B-3.

Escalas de Abscissas em Espectros de NMR

A determinação da intensidade absoluta do campo magnético com a exatidão necessária a medidas de alta resolução de NMR é difícil ou impossível. Por outro lado, como será mostrado na Seção 19C, é fácil se determinar uma *variação* na intensidade do campo de até um décimo de miligauss ou menos. Assim, é interessante apresentar-se a posição de picos de absorção ressonante em relação ao pico de ressonância de uma substância padrão interno, o qual pode ser medido durante o experimento. O uso de um padrão interno é também vantajoso no sentido de que os deslocamentos químicos podem ser apresentados independentemente da freqüência do oscilador.

O padrão interno usado depende do núcleo que está sendo estudado e do solvente. O composto mais usado para estudos de prótons é o tetrametil-silano (TMS), $(CH_3)_4Si$. Todos os prótons nesse composto são idênticos e, por razões que serão consideradas mais tarde, a constante de blindagem é maior que para a maioria dos prótons. Assim, o composto fornece um pico único e fino em um campo aplicado alto que está quase sempre isolado dos picos de interesse em um espectro. Além disso, o TMS é inerte, facilmente solúvel na maioria dos líquidos orgânicos e facilmente removido das amostras por destilação (p.e. = 27°C). Infelizmente, o TMS não é solúvel em água; em meios aquosos, é comum o uso do sal de sódio do ácido 2,2-dimetil-2-silapenteno-5-sulfônico (DSS), $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SO_3Na$. Os prótons metílicos desse composto produzem um pico teoricamente no mesmo lugar do espectro que o de TMS. Os prótons metilênicos do DSS, no entanto, produzem uma série de picos pequenos que podem interferir. Por esta razão, grande parte do DSS que existe no mercado atualmente tem os grupos metileno deuterados, o que elimina esses picos indesejáveis.

Para expressarmos o deslocamento químico de um núcleo em relação ao TMS em termos quantitativos, quando as medidas são feitas em intensidade de campo constante B_0, aplicamos a Equação 19-14 às ressonâncias da amostra e do TMS para obtermos

$$\nu_a = k(1 - \sigma_a) \qquad (19\text{-}15)$$

$$\nu_r = k(1 - \sigma_r) \qquad (19\text{-}16)$$

onde os subscritos r e a referem-se à referência do TMS e à amostra do analito, respectivamente. Subtraindo-se a primeira equação da segunda, temos

$$\nu_r - \nu_a = k(\sigma_a - \sigma_r) \qquad (19\text{-}17)$$

Dividindo-se essa equação pela Equação 19-15 para eliminarmos k, temos

$$\frac{\nu_r - \nu_a}{\nu_r} = \frac{\sigma_r - \sigma_a}{1 - \delta_r}$$

Geralmente, δ_r é muito menor do que 1. Assim, essa equação se simplifica a

$$\frac{\nu_r - \nu_a}{\nu_r} = \sigma_r - \sigma_a \qquad (19\text{-}18)$$

Definimos então o *parâmetro de deslocamento químico* δ:

$$\delta = (\sigma_{ref} - \sigma_{amostra}) \times 10^6 \text{ ppm} \qquad (19\text{-}19)$$

A quantidade δ é adimensional e expressa o deslocamento relativo em partes por milhão. Uma distinta vantagem dessa aproximação é que, para um dado pico, δ é o mesmo, não importando se foi usado um instrumento de 200 ou 500 MHz. A maioria dos picos de prótons situa-se no intervalo de δ de 1 a 13. Para outros núcleos, o intervalo de deslocamentos químicos é maior, devido aos elétrons $2p$ associados. Por exemplo, os deslocamentos químicos de ^{13}C em vários grupos funcionais se situam no intervalo de 0 a 220 ppm, mas podem ser de 400 ppm ou maiores. Para ^{19}F, o intervalo de deslocamentos químicos pode ser de 800 ppm, enquanto que para ^{31}P são de 300 ppm ou maior.

Geralmente, os espectros de NMR têm escalas lineares em δ e, historicamente, os dados são apresentados com o campo aumentando da esquerda para a direita (ver Figura 19-13). Assim, se o TMS é usado como referência, seu pico aparece na extrema direita do espectro, uma vez que σ para TMS é muito grande. Conforme mostrado, o valor de zero para a escala de δ corresponde ao pico do TMS e o valor de δ aumenta da direita para a esquerda. Veja novamente a Figura 19-13 e note que os vários picos aparecem nos mesmos valores de δ, apesar de os dois espectros terem sido obtidos com instrumentos com campos fixos evidentemente diferentes.

O desdobramento spin-spin geralmente é apresentado em unidades de hertz. Pode ser visto na Figura 19-13 que o desdobramento spin-spin em unidades de freqüência (J) é o mesmo para os instrumentos de 60 e 100 MHz. Note, no entanto, que o deslocamento químico em *unidades de freqüência* é aumentado no instrumento de freqüência maior.

19B-2 Teoria do Deslocamento Químico

Conforme observamos anteriormente, os deslocamentos químicos se originam dos campos magnéticos secundários produzidos pela circulação de elétrons em uma molécula. Estas assim chamadas *correntes diamagnéticas*[7] são induzidas pelo campo magnético fixo e causam campos secundários que podem diminuir ou aumentar o campo em que um determinado próton responde. Os efeitos são complexos e consideraremos aqui apenas os aspectos principais do fenômeno. Abordagens mais completas podem ser encontradas nos vários trabalhos de referência listados na nota de rodapé 1, no começo deste capítulo.

Sob a influência do campo magnético, elétrons ligados ao próton precessionam ao redor do núcleo em um plano perpendicular ao campo magnético (ver Figura 19-14). Uma conseqüência desse movimento é o aparecimento de um campo secundário, que se opõe ao campo primário; o comportamento aqui é análogo ao da passagem de elétrons por uma espira de fio. O núcleo então sente um campo resultante que é menor, dizendo-se que o núcleo está *blindado* com relação ao efeito pleno do campo primário. Conseqüentemente, o campo externo precisa ser aumentado para provocar a ressonância nuclear.

A blindagem experimentada por um dado núcleo está relacionada diretamente com a densidade eletrônica que o circunda. Assim, na ausência de outras influências, a blindagem deveria decrescer com a eletronegatividade dos grupos adjacentes. Esse efeito é ilustrado pelos valores de δ dos prótons dos haletos de metila, CH_3X, que estão na ordem I (2,16), Br (2,68), Cl (3,05) e F (4,26). Nesse exemplo, o halogênio menos eletronegativo, o iodo, é também o menos efetivo em retirar elétrons dos prótons metílicos. Assim, os elétrons do iodo causam o menor efeito de blindagem. A posição do pico dos prótons de TMS é também explicada por esse modelo, uma vez que o silício é relativamente eletropositivo.

Efeito da Anisotropia Magnética

Um exame dos espectros de compostos que contêm ligações duplas ou triplas mostra que efeitos diamagnéticos locais não são suficientes para explicar a posição de certos picos de prótons. Considere, por exemplo, a variação irregular de valores de δ para os prótons nos hidrocarbonetos seguintes, arranjados na ordem de acidez crescente, ou aumento da eletronegatividade dos grupos aos quais os prótons estão ligados: $CH_3—CH_3$ ($\delta = 0{,}9$), $CH_2{=}CH_2$ ($\delta = 5{,}8$) e $HC{\equiv}CH$ ($\delta = 2{,}9$). Ainda mais, os prótons aldeídicos RCHO ($\delta \sim 10$) e os prótons do benzeno ($\delta \sim 7{,}3$) aparecem em campos

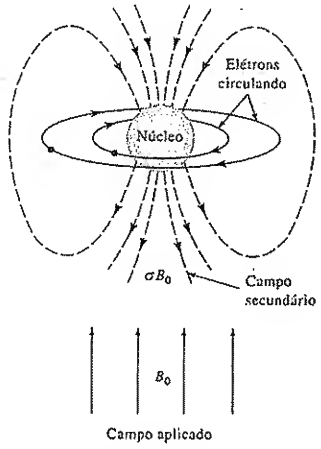


Figura 19-14 Blindagem diamagnética de um núcleo.

[7] A intensidade da magnetização induzida em uma substância *diamagnética* é menor que a produzida no vácuo com o mesmo campo. O diamagnetismo é o resultado do movimento induzido em elétrons ligantes pelo campo aplicado; esse movimento, chamado *corrente diamagnética*, cria um campo secundário que se opõe ao campo aplicado. O *paramagnetismo* e as *correntes paramagnéticas* resultantes operam exatamente no sentido oposto.

consideravelmente mais baixos que o esperado com base na eletronegatividade dos grupos ligados.

Os efeitos de ligações múltiplas nos deslocamentos químicos podem ser explicados levando-se em conta as propriedades magnéticas anisotrópicas desses compostos. Por exemplo, observou-se que as suscetibilidades magnéticas[8] de compostos aromáticos cristalinos diferem apreciavelmente umas das outras, dependendo da orientação do anel em relação ao campo aplicado. Essa anisotropia é facilmente entendida pelo modelo mostrado na Figura 19-15, no qual o plano do anel está perpendicular ao campo magnético. Nessa posição, o campo pode induzir um fluxo dos elétrons π em torno do anel para criar a assim chamada *corrente de anel*. Uma corrente de anel é semelhante a uma corrente em uma espira de fio, isto é, induz-se um campo secundário que age em oposição ao campo aplicado. Esse campo induzido, no entanto, exerce um efeito magnético sobre os prótons ligados ao anel na direção do campo, como mostrado na Figura 19-15. Assim, os prótons aromáticos necessitam de um campo externo menor para trazê-los à ressonância. Esse efeito está ausente ou se autocancela em outras orientações do anel.

Um modelo análogo funciona para ligações duplas etilênicas ou carbonílicas. Nesses casos, podemos imaginar elétrons π circulando em um plano ao longo do eixo da ligação quando a molécula está orientada na direção do campo, como mostrado na Figura 19-16a. Novamente, o campo secundário produzido age sobre os prótons para reforçar o campo aplicado. Assim, a desblindagem desloca o pico para valores maiores de δ. Em um aldeído, esse efeito se combina com a desblindagem causada pela natureza eletronegativa do grupo carbonila resultando, assim, um valor muito grande de δ.

[8] A suscetibilidade magnética de uma substância pode ser imaginada como a intensidade de quão suscetível ela é à magnetização induzida por um campo externo.

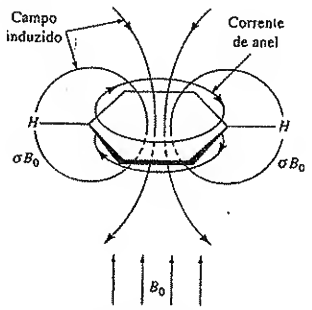


Figura 19-15 Desblindagem de prótons aromáticos causada pela corrente de anel.

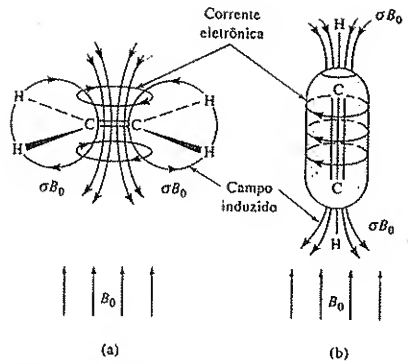


Figura 19-16 Desblindagem no etileno e blindagem no acetileno causados por correntes eletrônicas.

Em uma ligação acetilênica, a distribuição simétrica dos elétrons π em torno do eixo da ligação permite que os elétrons circulem em volta da mesma. Em contraste, essa circulação é proibida pelo plano nodal na distribuição eletrônica de uma ligação dupla. Na Figura 19-16b, vemos que, nessa orientação, os prótons estão blindados. Esse efeito é aparentemente grande o suficiente para compensar a desblindagem causada pela acidez dos prótons e pelas correntes eletrônicas em orientações perpendiculares da ligação.

Correlação entre Deslocamento Químico e Estrutura

O deslocamento químico tem sido usado para identificar grupos funcionais e ajudar na determinação dos arranjos estruturais dos grupos. Essas aplicações estão baseadas em correlações empíricas entre estrutura e deslocamento. Uma série de tabelas de correlação[9] tem sido publicada duas das quais estão mostradas na Figura 19-17 e Tabela 19-2. É preciso ter em mente que os valores exatos de δ podem depender da natureza do solvente, bem como da concentração do soluto. Esses efeitos são particularmente pronunciados para prótons envolvidos em ligações de hidrogênio. Um excelente exemplo desse efeito é o próton do grupo funcional alcoólico.

19B-3 Desdobramento Spin-Spin

Como pode ser visto na Figura 19-12, as bandas de absorção dos prótons metílicos e metilênicos do etanol consistem de

[9] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th. ed., Chapter 4. New York: Wiley, 1991; L. M. Jackman and S. Sternhell, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd. ed. New York: Pergamon Press, 1969.

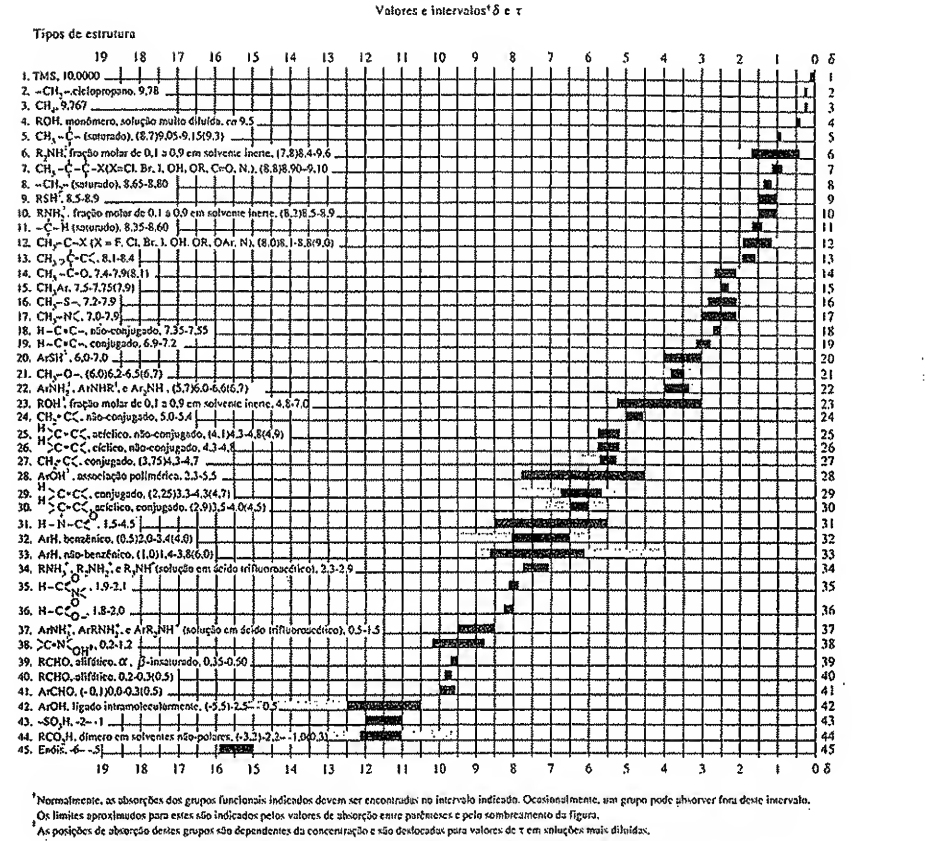


Figura 19-17 Posições de absorção de prótons em vários ambientes estruturais *(tabela extraída de J. R. Dyer,* Applications of Absorption Spectroscopy by Organic Compounds, *p. 85. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1965; com permissão)*

vários picos finos, que podem ser separados rotineiramente em um equipamento de alta resolução. Um exame cuidadoso desses picos mostra que o espaçamento para os três componentes da banda do grupo metila é idêntico ao dos quatro picos da banda do metileno. Esse espaçamento em hertz é chamado de *constante de acoplamento* da interação e recebe o símbolo *J*. Mais ainda, as áreas dos picos em um multiplete aproximam-se da razão entre um inteiro e outro. Assim, para o triplete do metila, a razão de áreas é 1:2:1; para o quarteto de picos do metileno, 1:3:3:1.

Origem

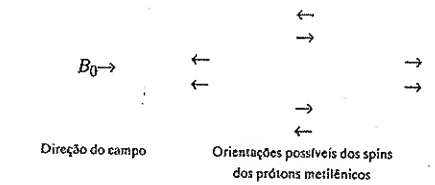
As observações seguintes podem ser atribuídas ao efeito que os spins de um tipo de núcleo exercem sobre o comportamento de ressonância de outro. Queremos dizer que há uma pequena interação ou acoplamento entre dois grupos adjacentes de prótons. Os resultados de cálculos teóricos detalhados são consistentes com o conceito de que o acoplamento ocorre por meio de interações entre os núcleos e os elétrons ligantes, em vez de através do espaço livre. Para os nossos propósitos, uma discussão detalhada das minúcias do mecanismo é desnecessária.

Vamos, inicialmente, considerar o efeito dos prótons metilênicos do etanol na ressonância dos prótons metílicos. Lembremo-nos que a razão de prótons com os dois estados de spin possíveis é muito próxima de um, mesmo em um campo magnético intenso. Imaginemos, então, que os dois prótons metilênicos na molécula podem ter quatro combinações possíveis de estados de spin e que, em toda amostra,

TABELA 19-2 Deslocamentos Químicos Aproximados de Alguns Prótons Metílicos, Metilênicos e Metínicos

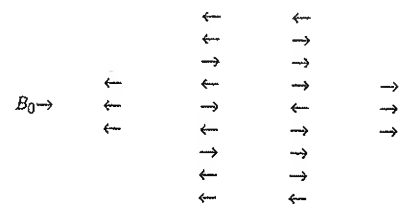
Estrutura	δ, ppm		
	M = CH_3	M = CH_2	M = CH
Substituintes α-alifáticos			
M—Cl	3,0	3,5	4,0
M—Br	2,7	3,4	4,1
M—NO_2	4,3	4,4	4,6
M—OH (ou OR)	3,2	3,4	3,6
M—O—ϕ	3,8	4,0	4,6
M—OC(=O)R	3,6	4,1	5,0
M—C=C	1,6	1,9	–
M—C≡C	1,7	2,2	2,8
M—C(=O)H	2,2	2,4	–
M—C(=O)R	2,1	2,4	2,6
M—C(=O)ϕ	2,4	2,7	3,4
M—C(=O)OR	2,2	2,2	2,5
M—ϕ	2,2	2,6	2,8
Substituintes β-alifáticos			
M—C—Cl	1,5	1,8	2,0
M—C—Br	1,8	1,8	1,9
M—C—NO_2	1,6	2,1	2,5
M—C—OH (ou OR)	1,2	1,5	1,8
M—C—OC(=O)R	1,3	1,6	1,8
M—C—C(=O)H	1,1	1,7	–
M—C—C(=O)R	1,1	1,6	2,0
M—C—C(=O)OR	1,1	1,7	1,9
M—C—ϕ	1,1	1,6	1,8

o número dessas combinações será aproximadamente igual. Se representarmos a orientação do spin de cada núcleo com uma pequena seta, os quatro estados serão os seguintes:



Na primeira combinação à esquerda, os spins dos dois prótons metilênicos estão paralelos e alinhados contra o campo, enquanto que, na segunda combinação à direita, os spins paralelos estão invertidos. Há ainda duas combinações nas quais os spins estão opostos entre si, mostrados no centro. O efeito magnético que é transmitido aos prótons metílicos no átomo de carbono vizinho é determinado pelas combinações instantâneas de spins no grupo metileno. Se os spins estão paralelos e opostos ao campo externo, o campo efetivo aplicado aos prótons metílicos é ligeiramente menor. Assim, um campo um pouco maior é necessário para levá-los à ressonância e ocorre um deslocamento para campo maior. Spins paralelos e alinhados com o campo causam um deslocamento em um campo mais baixo. Nenhuma das combinações com spins opostos tem efeito sobre a ressonância dos prótons metílicos. Assim, ocorre o desdobramento em três picos. A área sob o pico do meio é o dobro da dos outros, uma vez que duas combinações de spin estão envolvidas.

Vamos agora considerar o efeito dos três prótons metílicos sobre o pico do metileno. As combinações de spin possíveis dos prótons metílicos são as seguintes:



Nesse caso, temos oito combinações de spin possíveis; no entanto, dentre elas, há dois grupos contendo três combinações que têm efeitos magnéticos iguais. O pico do metileno é, então, desdobrado em quatro picos que têm áreas na razão 1:3:3:1. Esses dois exemplos dos grupos adjacentes metila e metileno no etanol sugerem a regra geral que o número de picos em uma banda desdobrada em um espectro de primeira ordem é igual a $(n+1)$, onde n é o número de prótons magneticamente equivalentes[10] em átomos adjacentes. O número de tais picos é denominado *multiplicidade*.

A interpretação dos padrões de desdobramento spin-spin é relativamente simples para espectros de *primeira ordem*. Espectros de primeira ordem são aqueles nos quais o deslocamento químico entre grupos de núcleos que interagem é grande em relação à constante de acoplamento J. Um comportamento rigoroso de primeira ordem exige que J/δ seja menor que 0,05. Freqüentemente, no entanto, análises de espectros por técnicas de primeira ordem podem ser obtidas para valores de $\Delta\nu/J$ um pouco maiores que 0,1. O espectro de etanol mostrado na Figura 19-13 é um exemplo de um espectro de primeira ordem puro, com J para os picos metílico e metilênico de 7 Hz e a separação entre os centros dos dois multipletes de 140 Hz.

A interpretação de espectros de NMR de segunda ordem é relativamente complexa e não será considerada nesse texto. Note, no entanto, que, como δ cresce com o campo magnético enquanto J não muda, espectros obtidos com um instrumento que tenha um campo magnético mais intenso são mais facilmente interpretados que os produzidos por um espectrômetro com um ímã mais fraco.

Regras que Regem a Interpretação de Espectros de Primeira Ordem

As seguintes regras regem o aparecimento de espectros de primeira ordem:

1. Núcleos equivalentes não interagem entre si para dar picos múltiplos de absorção. Os três prótons do grupo metila do etanol provocam apenas o desdobramento dos prótons metilênicos adjacentes e não o desdobramento deles próprios.
2. As constantes de acoplamento decrescem significativamente com a separação entre os grupos e o acoplamento é raramente observado em distâncias de mais que quatro distâncias de ligação.
3. A multiplicidade de uma banda é determinada pelo número n de prótons magneticamente equivalentes em átomos vizinhos e é dada pela quantidade $n + 1$. Assim, a multiplicidade para a banda metilênica no etanol é determinada pelo número de prótons no grupo metila adjacente e é igual a 3 + 1 = 4.
4. Se os prótons no átomo B são afetados pelos prótons nos átomos A e C, não-equivalentes, a multiplicidade de B é igual a $(n_A + 1)(n_C + 1)$, onde n_A e n_C são os números de prótons equivalentes em A e C, respectivamente.
5. As áreas relativas aproximadas de um multiplete são simétricas em relação ao centro da banda e são proporcionais aos coeficientes dos termos na expansão $(x + 1)^n$. A aplicação dessa regra está demonstrada na Tabela 19-3 e nos exemplos que seguem.
6. A constante de acoplamento é independente do campo aplicado; assim, os multipletes são facilmente distinguidos de picos com deslocamentos químicos próximos, registrando-se espectros em duas intensidades de campo diferentes.

[10] Prótons magneticamente equivalentes são aqueles que têm deslocamentos químicos idênticos e constantes de acoplamento idênticas.

EXEMPLO 19-3

Para cada um dos compostos seguintes, calcule o número de multipletes para cada banda e suas áreas relativas.

(a) $ClCH_2CH_2CH_2Cl$. A multiplicidade da banda associada aos quatro prótons equivalentes nas duas pontas da molécula é determinada pelo número de prótons no carbono central; assim, a multiplicidade é 2 + 1 = 3 e as áreas têm a razão 1:2:1. A multiplicidade dos dois prótons do metileno central é determinada pelos quatro prótons equivalentes nas extremidades e é 4 + 1 = 5. A expansão de $(x + 1)^4$ dá os coeficientes a seguir (Tabela 19-3), proporcionais às áreas dos picos 1:4:6:4:1.

(b) $CH_3CHBrCH_3$. A banda dos seis prótons metílicos é constituída de 1 + 1 = 2 picos, com áreas relativas de 1:1; o próton do carbono central tem uma multiplicidade de 6 + 1 = 7. Esses picos têm áreas (Tabela 19-3) na razão de 1:6:15:20:15:6:1.

(c) $CH_3CH_2OCH_3$. Os prótons metílicos à direita são separados dos outros prótons por mais de três ligações, de modo que um único pico é observado para eles. Os prótons do grupo metileno central têm multiplicidade de 3 + 1 = 4 e razão 1:3:3:1. Os prótons metílicos à esquerda têm multiplicidade de 2 + 1 = 3 e razão de áreas de 1:2:1.

Os exemplos anteriores aqui apresentados são relativamente diretos porque todos os prótons que influenciam a multiplicidade de qualquer pico individual são magneticamente equivalentes. Um padrão mais complexo de desdobramento ocorre quando um conjunto de prótons é influenciado por dois ou mais prótons não-equivalentes. Como exemplo, consideremos o espectro de 1-iodopropano, $CH_3CH_2CH_2I$. Se rotularmos os três átomos de carbono de (a), (b) e (c), da esquerda para a direita, os deslocamentos químicos das bandas encontrados são $\delta_{(a)} = 1{,}02$, $\delta_{(b)} = 1{,}86$ e $\delta_{(c)} = 3{,}17$. A banda em $\delta_{(a)} = 1{,}02$ será desdobrada pelos dois prótons metilênicos em (b) em 2 + 1 = 3 picos, com áreas de 1:2:1. Um desdobramento similar da banda em $\delta_{(c)} = 3{,}17$ será também observado. As constantes de acoplamento para os dois deslocamentos são $J_{(ab)} = 7{,}3$ e $J_{(bc)} =$

TABELA 19-3 Intensidades Relativas de Multipletes de Primeira Ordem ($I = 1/2$)

Número de Prótons Equivalentes, n	Multiplicidade, $(n+1)$	Áreas Relativas dos Picos												
0	1							1						
1	2						1		1					
2	3					1		2		1				
3	4				1		3		3		1			
4	5			1		4		6		4		1		
5	6		1		5		10		10		5		1	
6	7	1		6		15		20		15		6		1
7	8		7		21		35		35		21		7	

6,8. A banda dos prótons metilênicos (b) é influenciada pelos dois grupos de prótons que não são magneticamente equivalentes, o que é evidente pela diferença de $J_{(ab)}$ e $J_{(bc)}$. Assim, apelando-se para a regra 4, o número de picos é $(3 + 1)(2 + 1) = 12$. Em casos como esse, a dedução de um padrão de desdobramento, como mostrado na Figura 19-18, ajuda. Nesse exemplo, o efeito do próton (a) é mostrado em primeiro lugar e conduz a quatro picos de áreas relativas 1:3:3:1 espaçados de 7,3 Hz. Cada um deles é, então, separado em três novos picos com separação de 6,8 Hz, tendo áreas relativas de 1:2:1. O mesmo padrão final seria conseguido se a banda original fosse primeiramente desdobrada em um triplete. Em resolução muito alta, o espectro do 1-iodopropano exibe uma série de picos que se aproxima da série mostrada na parte inferior da Figura 19-18. Em resolução baixa o suficiente para que o instrumento não detecte a diferença entre $J_{(ab)}$ e $J_{(bc)}$, apenas seis picos são observados, com áreas relativas 1:5:10:10:5:1.

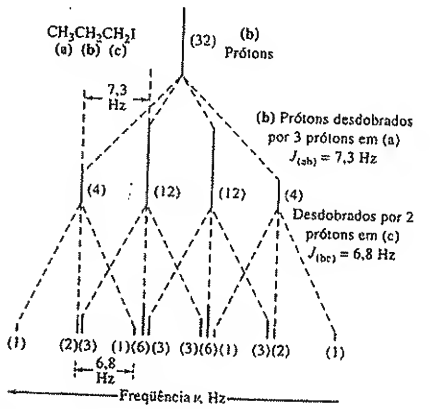


Figura 19-18 Padrão de desdobramento para prótons metilênicos (b) em $CH_3CH_2CH_2I$. Os valores entre parênteses são as áreas relativas sob os picos.

Espectros de Segunda Ordem

As constantes de acoplamento são normalmente menores que 20 Hz, enquanto que os deslocamentos químicos podem chegar a vários milhares de Hz. Assim, o comportamento de desdobramento descrito pelas regras na seção anterior é usual. No entanto, quando J/δ for maior que 0,1 a 0,15, essas regras não se aplicam mais. Geralmente, à medida que δ se aproxima de J, os picos internos de cada multíplete tendem a ser intensificados, à custa dos picos externos e a simetria de cada multíplete é então destruída, como dito anteriormente. Adicionalmente mais e, às vezes, muito mais linhas aparecem, de modo que o espaçamento entre linhas nada mais tem a ver com a magnitude das constantes de acoplamento. A análise de um espectro nessas circunstâncias é difícil.

Efeito da Troca Química sobre os Espectros

Podemos agora voltar ao espectro de NMR do etanol (Figura 19-12) e considerar porque o próton do OH aparece como um singlete em vez de um triplete. Os prótons metilênicos e o próton do OH estão separados por apenas três ligações, de modo que um acoplamento deveria aumentar a multiplicidade, tanto dos picos do OH como do metileno. Conforme mostrado na Figura 19-19, realmente observamos a multiplicidade esperada no espectro de NMR de uma amostra de etanol altamente purificada. Note o triplete do OH e os oito picos do metileno no espectro. Se adicionarmos um traço de ácido ou base à amostra pura, o espectro volta à forma mostrada na Figura 19-12.

Sabe-se que a troca de prótons OH entre moléculas de álcool é catalisada tanto por ácidos como por bases, bem como por impurezas comumente presentes no álcool. Assim, é plausível associar-se o desacoplamento observado na presença desses catalisadores a um processo de troca. Se a troca é rápida, cada grupo OH terá vários prótons associados a ele durante um breve período; dentro desse intervalo, todos os prótons OH vão sentir os efeitos dos três arranjos de spin dos prótons metilênicos. Assim, os efeitos magnéticos no próton alcoólico ficam promediados e é observado um pico único e fino. O desacoplamento de spin sempre ocorre

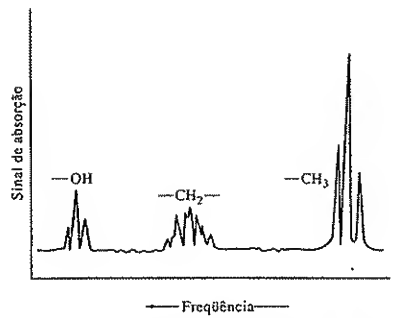


Figura 19-19 Espectro de etanol altamente purificado mostrando o desdobramento adicional dos picos de OH e CH_2 (comparar com a Figura 19-12).

quando a freqüência de troca é maior que a separação de freqüência entre os componentes que interagem.

A troca química pode afetar não apenas o espectro spin-spin, como também os deslocamentos químicos. Misturas de álcool purificado e água têm dois picos de OH, bem definidos e facilmente separáveis. Quando um ácido ou base é adicionado à mistura, no entanto, os dois picos coalescem (se juntam) para formar uma linha única e fina. Nesse caso, o catalisador usado aumenta a velocidade de troca de prótons entre o álcool e a água e assim promedia o efeito de blindagem. Uma linha única e fina é obtida quando a velocidade de troca é significativamente maior que a separação de freqüência entre as linhas do álcool e da água. Por outro lado, se a freqüência de troca for aproximadamente a mesma dessa diferença de freqüências, a blindagem é apenas parcialmente promediada e uma linha larga aparece. A correlação da largura de linha com velocidades de troca fornece um modo direto de investigar a cinética desses processos e representa uma importante aplicação dos experimentos de NMR. Tais estudos são freqüentemente realizados coletando-se espectros em várias temperaturas e determinando-se qual é a temperatura em que os multipletes coalescem. De posse dessa informação, a energia de ativação e outros parâmetros termodinâmicos e cinéticos do processo de troca podem ser calculados e os mecanismos de processos de troca podem ser investigados.[11]

19B-4 Técnicas de Ressonância Dupla

Os experimentos de ressonância dupla incluem um grupo de técnicas nas quais a amostra é irradiada simultaneamente com dois um mais sinais diferentes de radiofreqüência. Entre esses métodos, estão o *desacoplamento de spin*, o *efeito Overhauser nuclear*, a *perturbação de spin* e a *ressonância dupla internuclear*. Esses métodos ajudam na interpretação de espectros de NMR complexos e aumentam a informação que pode ser obtida dos mesmos.[12] Apenas o desacoplamento de spin será descrito aqui. O efeito Overhauser nuclear é discutido brevemente na Seção 19E-1.

A Figura 19-20 ilustra a simplificação do espectro que acompanha o *desacoplamento de spin homonuclear*, que é o desacoplamento entre núcleos iguais. O espectro *B* mostra a absorção associada aos quatro prótons do anel piridínico da nicotina. O espectro *C* foi obtido examinando-se a mesma porção do espectro irradiando-se simultaneamente a amostra com um segundo sinal de radiofreqüência com freqüência de cerca de 8,6 ppm, que corresponde a um deslocamento químico, centrado nos picos de absorção dos prótons (c) e (d). A intensidade do segundo sinal é suficiente para causar a saturação do sinal desses prótons. A conseqüência é o desacoplamento da interação entre os prótons (c) e (d) e os prótons (a) e (b). Aqui, o espectro de absorção complexo de (a) e (b) reduz-se a dois picos dubletes que provêm do acoplamento entre esses dois prótons. Do mesmo modo, o espectro de (c) e (d) é simplificado por desacoplamento com um sinal de freqüência correspondente aos picos dos prótons (a) e (b).

O desacoplamento heteronuclear, que é um desacoplamento da interação entre núcleos diferentes, é facilmente obtido com instrumentação moderna de NMR. O exemplo mais importante é encontrado na NMR de ^{13}C, na qual a técnica é usada para simplificar espectros pelo desacoplamento de prótons (Seção 19E-1).

19C ESPECTRÔMETROS DE NMR

Os fabricantes de instrumentos comercializam dois tipos de espectrômetros de NMR: *espectrômetros de linhas largas* e *espectrômetros de alta resolução*.[13] Os instrumentos de linhas largas têm ímãs com alguns décimos de tesla e são consideravelmente mais simples e mais baratos que os instrumentos de alta resolução. Os instrumentos de alta resolução são equipados com ímãs de intensidades que vão de 1,4 a 14 T, o que corresponde a freqüências de próton de 60 a 1.000 MHz. Antes de 1970, aproximadamente, os espectrômetros de NMR de alta resolução eram do tipo de onda contínua, que usavam ímãs permanentes ou eletroímãs para fornecer o campo magnético. Esse tipo de instrumento foi substituído pelos espectrômetros com transformada de Fourier equipados com solenóides supercondutores para fornecer o campo magnético. Computadores são uma parte integrante dos instrumentos de NMR modernos; eles digitalizam e armazenam o sinal, fazem a transformação de Fourier do FID para fornecer o sinal no domínio de freqüências e possibilitam muitos outros tratamentos de dados e funções de con-

[11] R. S. Drago. *Physical Methods for Chemists*, 2nd.ed. Chapter 8, p. 290. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

[12] Para uma discussão mais detalhada sobre métodos de ressonância dupla, veja qualquer uma das monografias listadas na nota de rodapé 1.

[13] Para uma descrição dos espectrômetros de NMR disponíveis comercialmente, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 559A.

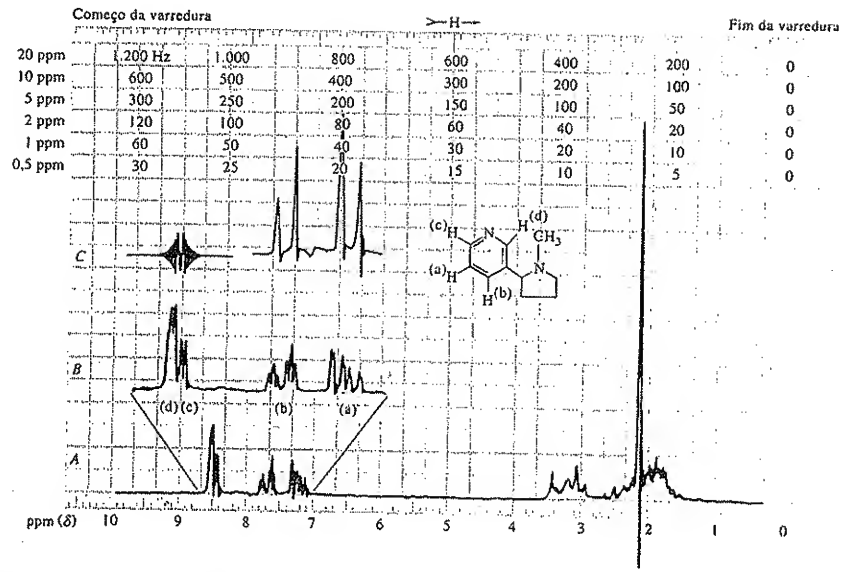


Figura 19-20 Efeito do desacoplamento de spin no espectro de NMR de nicotina dissolvida em $CDCl_3$. Curva *A*, espectro inteiro. Curva *B*, espectro expandido dos quatro prótons do anel de piridina. Curva *C*, espectro dos prótons (a) e (b) desacoplados de (c) e (d) por irradiação com um segundo feixe com freqüência correspondente a aproximadamente 8,6 ppm *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA 94303)*

trole do instrumento. Uma razão importante pela qual os instrumentos com transformada de Fourier ficaram tão populares é que eles permitem promediar os sinais de modo eficiente e assim têm a sensibilidade muito aumentada (ver Seções 5C-2 e 16C-1). Como conseqüência dessa maior sensibilidade, aplicações de rotina da NMR ao carbono-13 de ocorrência natural para prótons em quantidades de microgramas e para outros núcleos, tais como flúor, fósforo e silício, tornaram-se generalizadas.

Os instrumentos com transformada de Fourier são significativamente mais caros que os instrumentos contínuos, custando no mínimo US$ 100.000 até US$ 1.000.000 ou mais. Apesar da diferença no custo, os instrumentos com transformada de Fourier hoje dominam o mercado, quase excluindo os instrumentos contínuos. Assim, iremos limitar a nossa discussão aos instrumentos com transformada de Fourier.

19C-1 Componentes dos Espectrômetros com Transformada de Fourier

A Figura 19-21 mostra um diagrama de blocos simplificado com os componentes de um espectrômetro típico de NMR com transformada de Fourier. O componente central do instrumento é um ímã altamente estável no qual é colocada a amostra, circundada por uma bobina transmissora/receptora, é colocada.

A radiação de radiofreqüência é produzida por um sintetizador de freqüência controlado por cristal com freqüência de saída de ν_c. Esse sinal passa por um interruptor pulsador e por um amplificador de potência, que cria um pulso de corrente de radiofreqüência intenso e reprodutível na bobina transmissora. A radiação de RF resultante incide na amostra, que está dentro da bobina. A duração, amplitude, forma e fase do pulso são selecionadas pelo operador, escolhidas no painel e controladas pelo computador. Na Figura 19-21, um pulso de 5 μs é mostrado. O sinal de FID resultante é recolhido pela mesma bobina, que agora serve como receptor. O sinal é, então, amplificado e transmitido a um detector de fase. O circuito do detector produz as diferenças entre os sinais nucleares ν_n e a saída do oscilador de cristal ν_c, o que leva ao sinal de baixa freqüência no domínio do tempo mostrado à direita da figura. Esse sinal é digitalizado e armazenado na memória do computador para análise por um programa de transformada de Fourier e outros programas de análises de dados. A saída desse programa é registrada, fornecendo um espectro no domínio de freqüências.

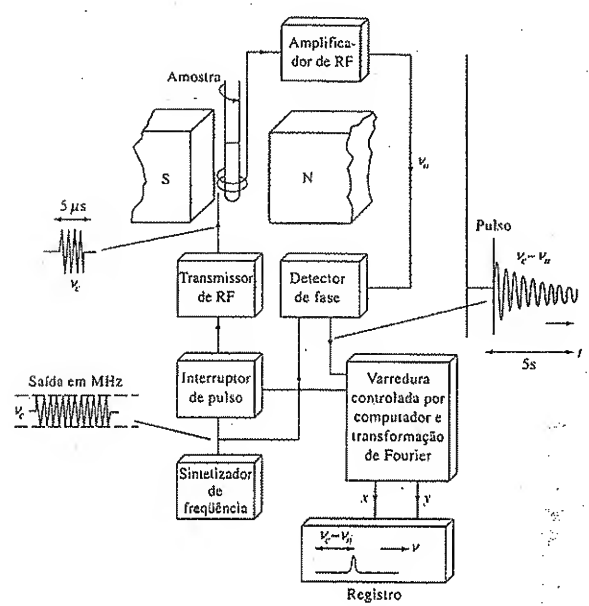


Figura 19-21 Diagrama de blocos de um espectrômetro de NMR com transformada de Fourier *(adaptada de J. W. Akitt,* NMR and Chemistry, *2nd ed., p. 14. London: Chapman and Hall, 1983; com perissão)*

19C-2 Ímãs

O coração, tanto de instrumentos de NMR de onda contínuas como os com transformada de Fourier, é o ímã. A sensibilidade e resolução de ambos os tipos de espectrômetros são criticamente dependentes da intensidade e da qualidade dos seus ímãs (veja Exemplo 19-2 e Figura 19-13). Uma vez que tanto a sensibilidade como a resolução aumentam com a intensidade do campo, é vantajoso operar na máxima intensidade de campo possível. Além disso, o campo precisa ser altamente homogêneo e reprodutível. Essas exigências asseguram que o ímã é o componente mais caro de um espectrômetro de NMR.

Três tipos de ímã para espectrômetros de NMR foram usados no passado: ímãs permanentes, eletroímãs convencionais e solenóides supercondutores. Atualmente, eletroímãs convencionais raramente são incorporados a instrumentos de NMR. Ímãs permanentes com intensidades de campo de 0,7, 1,4 e 2,1 T foram usados no passado em instrumentos comerciais contínuos; as freqüências de oscilador correspondentes são 30, 60 e 90 MHz. Ímãs permanentes são altamente sensíveis à temperatura e requerem cuidadosa termostatização e blindagem como conseqüência. Devido a problemas de deriva do campo, os ímãs permanentes não são ideais para períodos longos de aquisição de dados, como os que são freqüentemente usados nos experimentos com transformada de Fourier.

Os ímãs supercondutores são usados na maioria dos instrumentos de alta resolução modernos. Esses ímãs chegam a campos intensos, da ordem de 21 T, correspondendo a uma freqüência de próton de 900 MHz. Para que o solenóide seja supercondutor, o enrolamento, de fio supercondutor de nióbio/estanho ou nióbio/titânio, é banhado em hélio líquido à temperatura de 4 K. O Dewar de hélio é colocado dentro de outro Dewar externo com nitrogênio líquido. A maioria dos sistemas de ímãs supercondutores precisa ser preenchido com nitrogênio líquido a cada 10 dias e com hélio líquido a cada 80 a 130 dias. As vantagens de um solenóide supercondutor, além da sua grande intensidade de campo, são alta estabilidade, baixo custo operacional e sua simplicidade e tamanho pequeno quando comparado com um eletroímã.

As especificações de desempenho para um ímã de espectrômetro são rigorosas. O campo produzido precisa ser homogêneo em algumas partes por bilhão na região da amostra e precisa ser estável no mesmo grau durante o tempo necessário para aquisição dos dados da amostra. Infelizmente, a estabilidade intrínseca da maioria dos ímãs é consideravelmente menor que esse valor, com variações de uma parte em 10^7 sendo observadas no período de uma hora. Várias medidas são tomadas em instrumentos de NMR modernos para compensar tanto a dispersão como a não-homogeneidade.

Trava do Campo Magnético

Para se evitar o efeito de flutuações do campo, um *sistema de travamento de campo e freqüência* é usado em instrumentos de NMR comerciais. Nesses sistemas, um núcleo de referência é irradiado continuamente e monitorado em uma

freqüência correspondente ao seu máximo de ressonância no valor nominal da intensidade de campo do ímã. As variações na intensidade do sinal de absorção de referência controlam um circuito de realimentação, cuja saída está dirigida a bobinas no entreferro do ímã, de modo a corrigir a dispersão. Lembre-se que, para um determinado tipo de núcleo, a razão entre intensidade de campo e freqüência de ressonância é uma constante, *independentemente do núcleo envolvido* (Equação 19-5). Assim, a correção da deriva para o sinal de referência é aplicável aos sinais de todos os núcleos na região da amostra. Em espectrômetros modernos, o sinal de referência é fornecido pelo deutério no solvente e uma segunda bobina de transmissão sintonizada na freqüência do deutério monitora a referência. A maioria dos ímãs supercondutores modernos é estável o suficiente para que os espectros possam ser obtidos em modo não-travado por um período de 1 a 20 min.

Homogeneização

Bobinas de homogeneização (*shimming*, em inglês) são pares de enrolamentos pelos quais passam correntes cuidadosamente controladas, produzindo pequenos campos magnéticos que compensam as não-homogeneidades do campo magnético primário. Em instrumentos mais antigos, vários potenciômetros eram usados para se ajustar manualmente as correntes em vários pares de bobinas. Como as bobinas interagem, a homogeneização era uma experiência tediosa e freqüentemente frustrante. Em instrumentos contemporâneos, os controles para homogeneização estão sob comando do computador, com vários algoritmos disponíveis para se otimizar a homogeneidade do campo. Normalmente, a homogeneização precisa ser feita cada vez que uma nova amostra é introduzida no espectrômetro. As bobinas de homogeneização não são mostradas no diagrama simplificado da Figura 19-21.

Rotação da amostra

Os efeitos das não-homogeneidades do campo são também compensados girando-se a amostra ao longo do seu eixo longitudinal. Essa rotação é conseguida por meio de uma pequena turbina de plástico que se ajusta ao tubo de amostra. Uma corrente de ar gira a turbina a uma velocidade de 20 a 50 rotações por segundo. Se essa freqüência for muito maior que o alargamento de freqüência causado pelas não-homogeneidades magnéticas, os núcleos sentem um ambiente médio, o que causa o colapso dessas dispersões de freqüência aparentes para o zero. Uma pequena desvantagem da rotação é que o campo magnético fica modulado na freqüência de rotação, o que pode levar a *bandas laterais* ou *bandas laterais de rotação* em cada lado dos picos de absorção.

19C-3 A Sonda de Amostra

Um componente-chave de um espectrômetro de NMR é a sonda de amostra, que tem múltiplas funções. Ela mantém a amostra em uma posição fixa no campo magnético e contém a turbina de ar para girar a amostra e a bobina ou bobinas que permitem a excitação e a detecção do sinal de NMR. Normalmente, a sonda também contém duas outras bobinas, uma para o travamento e outra para experimentos de desacoplamento, que são discutidos na Seção 19E-1. Finalmente, muitas sondas têm a capacidade de controle de temperatura. A cela usual de amostra de NMR consiste de um tubo de 5 mm de diâmetro externo contendo cerca de 0,4 mL de um líquido. Microtubos para volumes de amostra menores e tubos maiores para necessidades especiais também estão disponíveis.

Bobinas Transmissoras/Receptoras

Os instrumentos de NMR antigos continham bobinas separadas, montadas em ângulo reto, para produzir o pulso de excitação e detectar o sinal de NMR gerado. Esses *detectores de bobinas cruzadas* foram suplantados pela sonda de bobina única mostrada na Figura 19-21 porque esse projeto é mais simples e mais eficiente que o dispositivo de bobinas cruzadas.

Gerador de Pulso. Geradores de radiofreqüência e sintetizadores de freqüência produzem um sinal de freqüência única. Para gerar espectros com transformada de Fourier, no entanto, a amostra precisa ser irradiada com uma faixa de freqüências suficientemente ampla para excitar núcleos com freqüências de ressonância diferentes. Felizmente, um pulso curto de radiação, como o mostrado na Figura 19-5, fornece uma banda de freqüências relativamente larga, centrada na freqüência do oscilador. O intervalo de freqüências dessa banda é cerca de $1/(4\tau)$ Hz, onde τ é a duração em segundos de cada pulso. Assim, um pulso de 1 μs de um oscilador de 100 MHz produz uma banda de freqüências de 100 MHz ± 125 kHz. Essa produção de uma banda de freqüências a partir de um pulso curto pode ser entendida pela Figura 6-6, na qual é mostrado que uma onda de forma retangular é sintetizada a partir de uma série de ondas senoidais ou cossenoidais que diferem entre si por pequenos incrementos de freqüência. Correspondentemente, a análise de Fourier de uma onda quadrada mostra que ela consiste de uma banda larga de componentes em freqüência. De fato, quanto mais estreita a onda quadrada for, mais larga será a banda de freqüência dos componentes. Se a forma de onda pudesse ser infinitamente estreita, ela iria, em princípio, ser constituída por *todas* as freqüências. Assim, um pulso estreito gerado pelo chaveamento rápido de um oscilador de radiofreqüência de desligado para ligado e depois para desligado irá consistir de uma banda de freqüências capaz de excitar todos os núcleos de interesse cuja ressonância ocorra na vizinhança da freqüência do oscilador.

Como mostrado na Figura 19-21, um gerador de pulsos típico consiste de três partes: um sintetizador de freqüência, um portal para ligar e desligar o pulso em tempos apropriados e um amplificador de potência para amplificar o pulso para 50 ou 100 W.

Sistema Receptor. As tensões geradas pela corrente na bobina de detecção estão no intervalo de nanovolts a microvolts e, assim, precisam ser amplificadas para um intervalo de cerca de 0 a 10 V antes que o sinal possa ser processado e digitalizado. O primeiro estágio de amplificação geralmente é feito em um pré-amplificador, que é montado na sonda, de modo a ficar tão próximo à bobina detectora quanto possível, para minimizar os efeitos de ruído de outras partes do instrumento. Uma amplificação posterior é então feita em um amplificador de RF externo, como mostrado na Figura 19-21.

19C-4 Detector e Sistema de Processamento de Dados

No sistema de detecção mostrado na Figura 19-21, o sinal de rádio de alta freqüência é primeiramente convertido a um sinal de audiofreqüência, que é muito mais fácil de ser digitalizado. O sinal do amplificador de radiofreqüência pode ser imaginado como consistindo de dois componentes: um *sinal portador*, que tem a freqüência do oscilador usado para produzi-lo, e um sinal de NMR do analito superposto. O sinal do analito difere do portador, em freqüência, em algumas partes por milhão. Por exemplo, os deslocamentos químicos em um espectro de próton tipicamente englobam uma região de 10 ppm. Assim, os dados de NMR de próton gerados por um espectrômetro de 200 MHz estariam no intervalo de 200.000.000 a 200.002.000 Hz. Digitalizar um sinal de freqüência tão alta e extrair as pequenas diferenças atribuídas à amostra no domínio digital não é um procedimento prático; assim, a freqüência portadora ν_c é subtraída eletronicamente da freqüência do sinal do analito ν_n no domínio analógico. No nosso exemplo, esse processo conduz a um sinal de diferença $(\nu_n - \nu_c)$ que está na faixa de audiofreqüência, de 0 a 2.000 Hz. Esse processo é idêntico ao modo como sinais de áudio são separados de um sinal portador de radiofreqüência em rádios domésticos.

Amostragem do Sinal de Áudio

O sinal de áudio senoidal obtido após a subtração da freqüência portadora é então digitalizado amostrando-se a voltagem do sinal periodicamente e convertendo-se a tensão a um formato digital com um conversor analógico-digital. Para se representar rigorosamente uma onda senoidal ou cossenoidal digitalmente, é necessário, de acordo com o *teorema de Nyquist*, amostrar o sinal pelo menos duas vezes durante cada ciclo. Se a amostragem for feita em uma freqüência menor que duas vezes a freqüência do sinal, ocorre uma redução aparente da freqüência do sinal mostrado. Este efeito é ilustrado na Figura 19-22a, que mostra, na forma da linha tracejada, um sinal cossenoidal de 1.600 Hz que é amostrado a uma velocidade de 2.000 dados por segundo. Os pontos representam os tempos em que o computador amostrou e digitalizou os dados. Essa velocidade de amostragem é menor que a freqüência de Nyquist, que é 2×1.600 Hz = 3.200 Hz. O efeito dessa velocidade de amostragem inadequada é mostrado pela curva contínua na Figura 19-22a, que é uma onda cossenoidal de 400 Hz. Assim, como mostrado na Figura 19-23b, a linha em 1.600 Hz está ausente e o sinal aparente é constituído por uma linha de freqüência alterada que aparece em 400 Hz no espectro no domínio de freqüências.

Os espectrômetros de NMR modernos usam detectores de quadratura de fase que tornam possível a determinação de diferenças positivas e negativas entre a freqüência portadora e as freqüências de NMR. Assim, como mostrado na Figura 19-23c, o sinal portador é ajustado em uma freqüência que está no centro do espectro. Desse modo, o efeito da alteração de freqüência e a produção de um sinal falso são evitados porque os detectores de quadratura são capazes de perceber o sinal da diferença das freqüências.

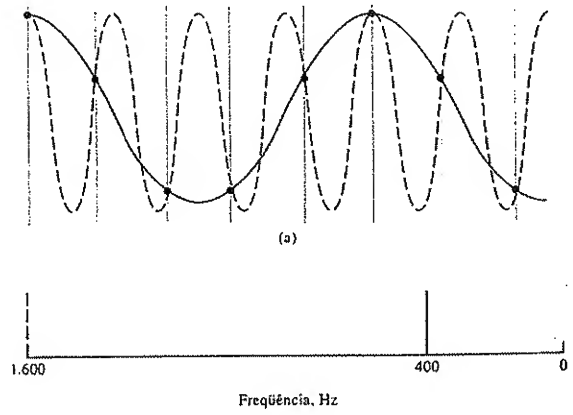


Figura 19-22 Alteração da freqüência de uma linha espectral causada pela amostragem um sinal de 1.600 Hz, representado pela linha tracejada em (a), a uma freqüência menor que a freqüência de Nyquist de 3.200 Hz, adquirido com freqüência de 2.000 amostras/s, mostrada pelos pontos; a linha contínua é o sinal aparente, que é uma onda cossenoidal com freqüência de 400 Hz. (b) espectro no domínio de freqüências do sinal subamostrado em (a), mostrando um sinal aparente de freqüência alterada resultante em 400 Hz *(adaptado de D. Shaw,* Fourier Transform NMR Spectroscopy, *2nd ed., p. 159. New York: Elsevier, 1987; com permissão, Elsevier Science Publishers)*

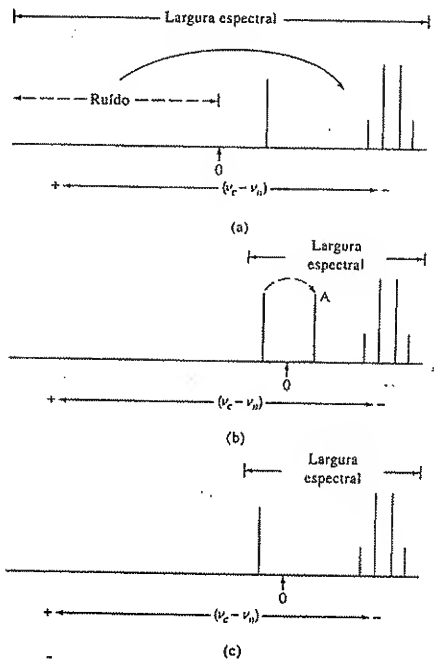


Figura 19-23 (a)Espectro com detector único com freqüência portadora ν_c localizada em um extremo do espectro. (b) Espectro com detector único com a freqüência portadora no centro do espectro; a linha a alta freqüência é alterada e aparece em freqüência menor. (c) Espectro com detector de quadratura com a freqüência localizada no centro do espectro.

Sistemas de Detecção de Quadratura

Embora a teoria da detecção de quadratura esteja além do propósito deste texto, vamos discutir brevemente as funções e as interações dos componentes básicos de um detector de quadratura de fase, mostrado no diagrama de blocos da Figura 19-24. Nesse sistema, o sinal de NMR que chega é dividido e levado a dois detectores idênticos. Em um detector, o sinal é tratado do mesmo modo que em um detector de canal único, com o sinal de NMR sendo subtraído da freqüência portadora para dar um sinal de áudio para a digitalização. No segundo detector, a fase do sinal portador é mudada de 90 graus antes da subtração. Como resultado, os dois sinais de áudio são idênticos em todos os aspectos exceto na fase, de modo que o sinal sem variação de fase é um sinal cossenoidal, enquanto que o sinal com variação de fase é uma onda senoidal. Esses dois sinais são então digitalizados, transformados separadamente em sinais no domínio de freqüência do modo usual e então combinados para produzir o espectro. As partes *A* e *B* da Figura 19-25 mostram as saídas transformadas de cada canal dos detectores na Figura 19-24 quando o sinal de entrada é de uma única linha de NMR. Cada saída é constituída de dois picos porque o sinal no domínio de freqüências não distingue entre diferenças de freqüência positivas ou negativas. Note, no entanto, que quando a entrada é uma onda cossenoidal, os sinais dos dois picos são iguais, enquanto que se a entrada for uma onda senoidal, eles têm sinais opostos. Assim, quando os sinais são somados, o sinal aparente de freqüência alterada desaparece, deixando apenas o pico correto mostrado na Figura 19-25 *C*.

Integradores de sinal

Todos os aparelhos de NMR modernos estão equipados com integradores eletrônicos ou digitais para fornecer as áreas sob os picos de absorção. Normalmente, os dados aparecem como funções tipo degrau superpostas ao espectro de NMR, como mostrado ma Figura 19-26. Em geral, os dados de áreas são reprodutíveis em algumas unidades de porcentagem relativa; mas, com uma cuidadosa escolha das variáveis experimentais e parâmetros de aquisição de dados, uma precisão de integração de 1 a 2% é possível.

19C-5 Manuseio de Amostras

Até recentemente, os estudos de NMR de alta resolução estavam restritos a amostras que podiam ser convertidas a um estado líquido não-viscoso. Freqüentemente, uma solução de 2 a 15% da amostra é usada, embora amostras líquidas puras também possam ser examinadas se suas viscosidades forem suficientemente baixas.

Os melhores solventes para a espectroscopia de NMR de próton não contêm prótons; desse ponto de vista, o tetracloreto de carbono é ideal. A baixa solubilidade de muitos compostos em tetracloreto de carbono limita a sua utilidade como solvente para experimentos de NMR; no entanto, é usada uma variedade de solventes deuterados. Clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e benzeno deuterado (C_6D_6) são solventes comuns para esse propósito.

Atualmente, é possível coletar rotineiramente espectros de alta resolução de amostras sólidas. Foram desenvolvidas técnicas que estão sendo aplicadas crescentemente para se obter espectros de ^{13}C de polímeros, combustíveis fósseis e outras substâncias de alta massa molecular. Há uma breve discussão sobre as modificações necessárias para se produzir espectros de NMR úteis de sólidos na Seção 19E.

19D APLICAÇÕES DA NMR DE PRÓTON

Inquestionavelmente, a aplicação química mais importante da espectroscopia de NMR de próton tem sido para identificação e elucidação estrutural de moléculas orgânicas, bioorgânicas e bioquímicas. No entanto, o método também é muito útil para a determinação quantitativa de espécies absorventes.

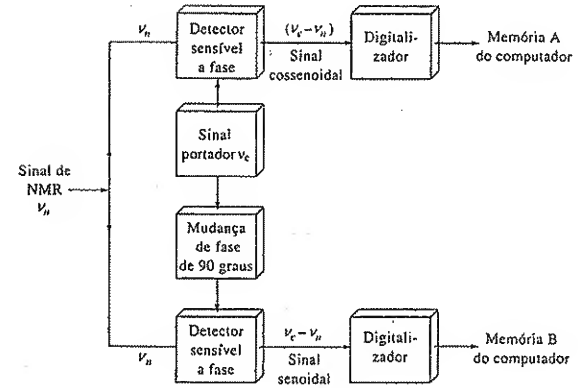


Figura 19-24 Diagrama de blocos de um detector de quadratura.

19D-1 Identificação de Compostos

Um espectro de NMR, como um espectro no infravermelho, raramente é suficiente por si só para a identificação de um composto orgânico. No entanto, em conjunto com outras observações como espectros de massa, infravermelho e ultravioleta, a NMR é uma ferramenta poderosa e indispensável para a caracterização de compostos puros. Os exemplos que se seguem dão uma idéia dos tipos de informação que podem ser extraídos dos espectros de NMR.

19D-2 Aplicação da NMR à Análise Quantitativa[14]

Um aspecto único dos espectros de NMR é a proporcionalidade direta entre as áreas dos picos e o número de núcleos

[14] Para uma abordagem recente sobre NMR de prótons e ^{13}C, veja *Analytical NMR*, L. D. Fields and S. Sternhell, Eds. New York: Wiley, 1989. Para uma descrição do uso de NMR em análise de traços, veja D. L. Rabenstein and T. T. Nakashima, in *Trace Analysis*, G. D. Christian and J. B. Callis, Eds., Chapter 4. New York: Wiley, 1986.

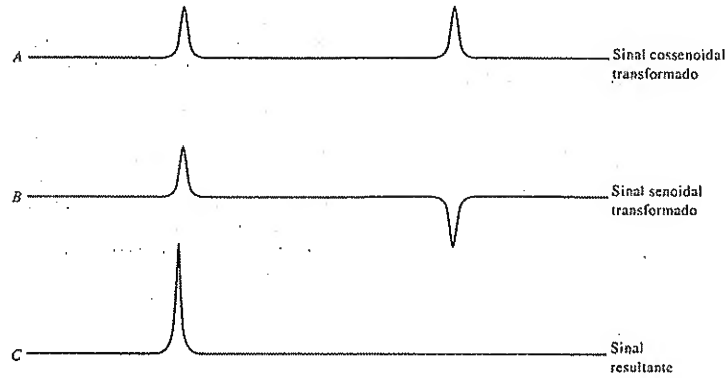


Figura 19-25 Transformada de Fourier de um sinal no domínio do tempo (*A*) cossenoidal e (*B*) senoidal, do detector de quadratura mostrado na Figura 19-24. (*C*) Combinação de *A* e *B* resultando um espectro de NMR *(adaptada de A. E. Derome, Modern NMR Techniques for Chemistry Research, p. 79. Oxford: Pergamon Press, 1987; com permissão)*

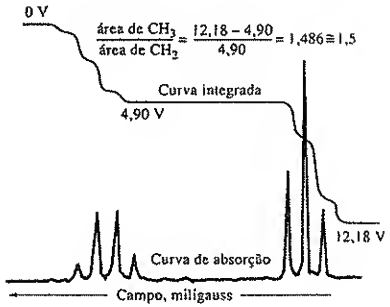


Figura 19-26 Curvas de absorção e integrada de uma solução diluída de etilbenzeno (região alifática) *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo, Alto, CA)*

responsáveis pelo pico. Como conseqüência, uma determinação quantitativa de um composto específico não requer amostras puras para calibração. Assim, se um pico identificável de um dos constituintes de uma amostra não se superpõe aos picos dos outros constituintes, a área desse pico pode ser usada para determinar a concentração da espécie diretamente, desde que a área do sinal por próton seja conhecida. Esta última grandeza pode ser obtida convenientemente a partir de uma concentração conhecida de um padrão interno. Por exemplo, se o solvente presente em quantidade conhecida for benzeno, ciclohexano ou água, as áreas de um pico de um único próton desses compostos poderiam ser usados para fornecer a informação desejada. É claro que o pico do padrão interno não deve se superpor a qualquer um dos picos da amostra. Derivados orgânicos do silício são particularmente atraentes para propósito de calibração devido à localização dos seus picos de prótons em campo alto.

O uso generalizado da espectroscopia de NMR para trabalho quantitativo tem sido inibido pelo custo dos instrumentos. Além disso, a probabilidade de que picos de ressonância se superponham aumenta com a complexidade das amostras. Freqüentemente, também, análises que são possíveis pelo método de NMR podem ser feitas por outras técnicas de modo igualmente conveniente.

Análises de Misturas de Multicomponentes

Métodos para análises de muitas misturas multicomponentes têm sido relatados. Por exemplo, Hollis[15] descreveu um método para a determinação de aspirina, fenacetina e cafeína em preparações comerciais de analgésicos. O procedimento requer cerca de 20 min e os erros relativos estão na faixa de 1 a 3%. Chamberlain[16] descreve um método para a determinação rápida de benzeno, heptano, etilenoglicol e água em misturas. Uma ampla faixa destas misturas foi analisada com precisão de 0,5%.

Análise Quantitativa de Grupos Funcionais Orgânicos

Uma das aplicações úteis da NMR tem sido a determinação de grupos funcionais, tais como grupos hidroxila em alcoóis e fenóis, aldeídos, ácidos carboxílicos, olefinas, hidrogênios acetilênicos, aminas e amidas.[17] É relatado que os erros relativos estão na faixa de 1 a 5%.

Análise Elementar

A espectroscopia de NMR pode ser usada para determinar a concentração total de um determinado núcleo ativo em NMR em uma amostra. Por exemplo, Jungnickel e Forbes[18] investigaram as intensidades de NMR integradas dos picos de prótons de numerosos compostos orgânicos e concluíram que é possível fazer determinações quantitativas precisas da quantidade de hidrogênio em misturas orgânicas.

EXEMPLO 19-4

O espectro de NMR mostrado na Figura 19-27 é o de um composto orgânico que tem fórmula empírica $C_5H_{10}O_2$. Identifique o composto.

O espectro sugere a presença de quatro tipos de prótons. A partir da integração dos picos e da fórmula empírica, deduzimos que esses quatro tipos têm população de 3, 2, 2 e 3 prótons, respectivamente. O pico único em δ = 3,6 deve ser devido a um grupo metila isolado. Uma inspeção na Figura 19-17 e na Tabela 19-3 sugere que o pico deve resultar do grupo funcional $CH_3OC(=O)-$. A fórmula empírica e a distribuição 2:2:3 dos prótons restantes indicam a presença de um grupo *n*-propila. A estrutura $CH_3OC(=O)CH_2CH_2CH_3$ está de acordo com todas essas observações. Adicionalmente, as posições e os padrões de desdobramento dos três picos restantes são inteiramente compatíveis com essa hipótese. O triplete em δ = 0,9 é típico de grupo metila adjacente a um metileno. Conforme a Tabela 19-3, os dois prótons do grupo metileno adjacente ao pico do carboxilato deveriam fornecer o pico triplete em cerca de δ = 2,2. Esperar-se-ia que o outro grupo metileno produzisse um padrão de 3 × 4 = 12 picos em cerca de δ = 1,7. Apenas seis são observados, possivelmente porque a resolução do instrumento é insuficiente para resolver a estrutura fina da banda.

[15] D. P. Hollis, *Anal. Chem.*, 1963, *35*, 1682.

[16] N. F. Chamberlain, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 4, p. 1932. New York: Interscience, 1963.

[17] Veja R. H. Cox and D. E. Leyden, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, M. M. Bursey, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 10, p. 127-136. New York: Wiley, 1983.

[18] J. L. Jungnickel and J. W. Forbes, *Anal. Chem.*, 1963, *35*, 938.

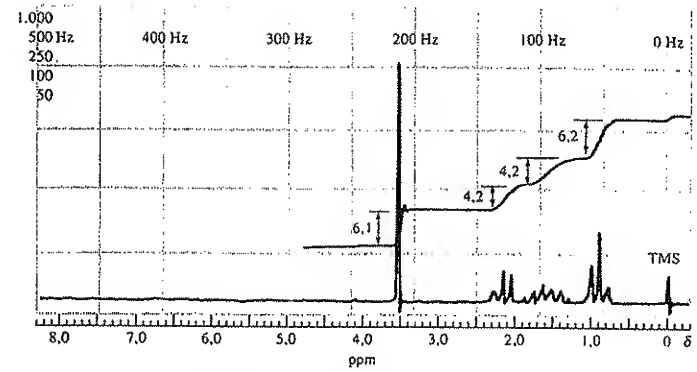
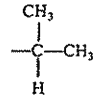


Figura 19-27 Espectro de NMR e curva integrada dos picos para o composto orgânico $C_5H_{10}O_2$ em CCl_4 *(de R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3rd ed., p. 296. New York: Wiley, 1974. Reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

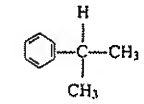
EXEMPLO 19-5

Os espectros mostrados na Figura 19-28 são de líquidos incolores e isômeros contendo apenas carbono e hidrogênio. Identifique os dois compostos.

O pico único em δ = 7,2 na figura superior sugere uma estrutura aromática; a área relativa desse pico corresponde a 5 prótons. Essa informação sugere que podemos ter um derivado monossubstituído de benzeno. Os sete picos do próton único que aparecem em δ = 2,9 e o dublete com seis prótons em δ = 1,2 podem ser explicados apenas pela estrutura



Assim, concluímos que esse composto é o cumeno.



O composto isômero tem um pico aromático em δ = 6,8. Sua área relativa sugere um benzeno trissubstituído, o que pode apenas significar que o composto é $C_6H_3(CH_3)_3$. As áreas relativas dos picos confirmam esse diagnóstico.

[19] P. J. Paulsen and W. D. Cooke, *Anal. Chem.*, 1964, *36*, 1721.

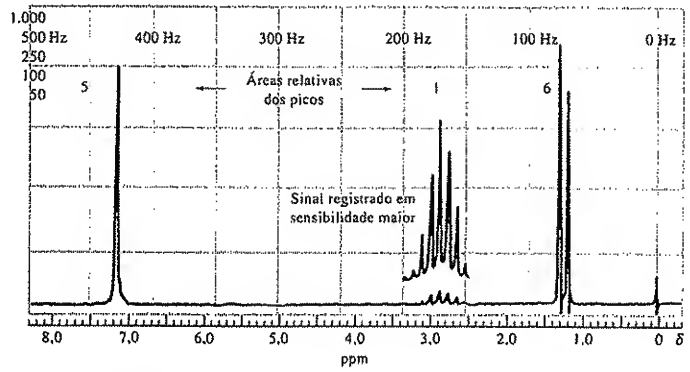


Figura 19-28 *(Continua na página 428)*

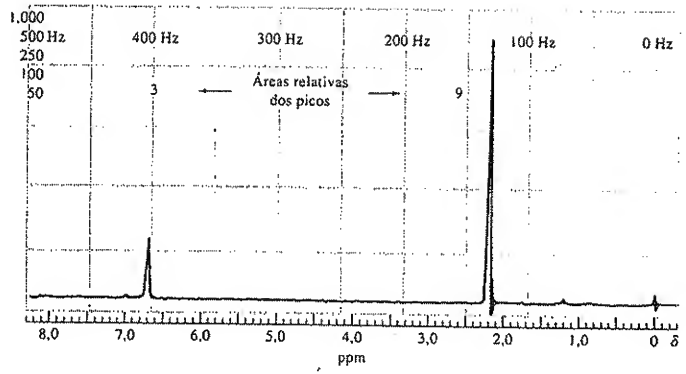


Figura 19-28 Espectros de NMR de dois isômeros orgânicos em $CDCl_3$ *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

EXEMPLO 19-6

O espectro mostrado na Figura 19-29 é o de um composto orgânico com massa molecular 72, contendo carbono, hidrogênio e oxigênio apenas. Identifique o composto.

O triplete em $\delta = 9{,}8$ parece ser (Figura 19-17) o de um aldeído alifático, RCHO. Se essa hipótese for válida, R tem massa molecular 43, o que corresponde ao fragmento C_3H_7. O triplete em $\delta = 9{,}8$ requer que haja um grupo metileno adjacente à carbonila. Assim, o composto parece ser o *n*-butiraldeído, $CH_3CH_2CH_2CHO$.

O triplete em $\delta = 0{,}97$ parece ser do grupo metila terminal. Esperamos que os prótons do grupo metileno adjacente exibam um padrão de desdobramento complicado de $4 \times 3 = 12$ picos, e o grupo de picos ao redor de $\delta = 1{,}7$ seja compatível com essa previsão.

Finalmente, o pico dos prótons do grupo metileno adjacente à carbonila deveria aparecer como um sexteto em campo mais baixo que os outros prótons metilênicos. O grupo em $\delta = 2{,}4$ é compatível com essa previsão.

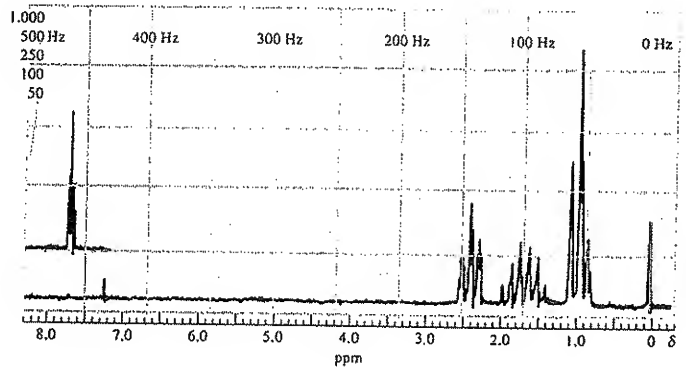


Figura 19-29 Espectro de NMR de um composto orgânico puro contendo apenas C, H e O *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

Biblioteca Central/UEPB

Paulsen e Cooke[19] mostraram que a ressonância de flúor-19 pode ser usada para a análise quantitativa desse elemento em um composto orgânico – uma análise difícil de se fazer por métodos clássicos. Para um trabalho quantitativo, um espectrômetro de baixa resolução ou de linhas largas pode ser usado.

19E NMR DE CARBONO-13

A NMR de carbono-13 foi estudada pela primeira vez em 1957, mas não teve seu uso generalizado até o começo dos anos 1970. A razão para essa demora foi o tempo necessário para o desenvolvimento de instrumentos sensíveis o suficiente para detectar os fracos sinais de NMR do núcleo de ^{13}C. Esse sinal de baixa intensidade resulta da baixa abundância natural do isótopo (1,1%) e da pequena razão giromagnética, que é cerca de 0,25 vezes a do próton. Esses fatores combinam-se para tornar a NMR de ^{13}C cerca de 6 mil vezes menos sensível que a NMR de próton.

Os desenvolvimentos mais importantes no aumento de sinal em NMR, que conduziram diretamente a um crescimento explosivo da espectroscopia de ressonância magnética de ^{13}C, incluem ímãs com campos mais intensos e instrumentos com transformada de Fourier. Sem esses aperfeiçoamentos, a NMR de ^{13}C ficaria restrita ao estudo de sólidos de baixa massa molecular altamente solúveis, líquidos puros e compostos enriquecidos isotopicamente.[20]

A NMR de carbono-13 tem várias vantagens sobre a NMR de próton, no que se refere a sua potência para elucidar estruturas orgânicas e bioquímicas. Primeiramente, a NMR de ^{13}C fornece informações sobre o esqueleto das moléculas, em vez da periferia. Além disso, o intervalo de deslocamentos químicos de ^{13}C em compostos orgânicos é de cerca de 200 ppm, comparado a 10 a 15 ppm para prótons. Como resultado, há menos superposições de picos em espectros de ^{13}C do que nos espectros de próton. Por exemplo, é possível observar picos individuais de ressonância para cada átomo de carbono em compostos com massas moleculares na faixa de 200 a 400. Adicionalmente, o acoplamento spin-spin homonuclear entre átomos de carbono não é observado porque, em amostras com abundância natural, a probabilidade de dois núcleos de ^{13}C estarem adjacentes um ao outro é pequena. Mais ainda, o acoplamento heteronuclear entre ^{13}C e ^{12}C não ocorre porque o número quântico de spin do ^{12}C é zero. Finalmente, há uma série de métodos excelentes de desacoplamento da interação entre ^{13}C e prótons. Com o desacoplamento, o espectro para um tipo particular de carbono geralmente mostra uma única linha.

[20] Para uma discussão detalhada sobre espectroscopia de carbono-13, veja A. Lombardo and G. C. Levy, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd.ed., P. J. Elving, M. M. Bursey, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 10, Chapter 2. New York: Wiley, 1983; E. Breitmaier and W. Voelters, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3rd. ed. New York: VCH Publishers, 1987; R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*. New York: Wiley, 1988.

19E-1 Desacoplamento de Prótons

Três tipos principais de experimentos de desacoplamento de prótons são usados em NMR de ^{13}C: *desacoplamento de banda larga*, *desacoplamento fora de ressonância* e *desacoplamento pulsado*.

Desacoplamento de Banda Larga

O desacoplamento de banda larga é um tipo de desacoplamento heteronuclear no qual o desdobramento de linhas de ^{13}C por núcleos de ^1H é evitado irradiando-se a amostra com um sinal de radiofreqüência de banda larga que engloba toda a região espectral do próton, enquanto o espectro de ^{13}C é obtido do modo usual. Normalmente, o sinal para próton é produzido por uma segunda bobina localizada na sonda de amostra. O efeito do desacoplamento de banda larga é demonstrado na Figura 19-30.

Desacoplamento Fora de Ressonância

Apesar de o desacoplamento de banda larga simplificar consideravelmente a maioria dos espectros de ^{13}C, ele também remove a informação do desdobramento spin-spin, que pode ser importante em atribuições estruturais. No passado, essa limitação era, às vezes, corrigida usando-se o desacoplamento fora de ressonância.

Nessa técnica, a freqüência de desacoplamento é ajustada em 1.000 a 2.000 Hz acima da região espectral do próton, o que conduz a um espectro parcialmente desacoplado no qual todos os deslocamentos, exceto os deslocamentos spin-spin maiores, estão ausentes. Nessa circunstância, núcleos de carbonos primários (com três prótons) resultam em um quarteto de picos, os secundários em três picos, os terciários aparecem como dubletes e os carbonos quaternários mostram um único pico. A Figura 19-31 demonstra a utilidade dessa técnica para identificar a origem de picos em um espectro de ^{13}C.

Desacoplamento Pulsado

Os espectrômetros de NMR modernos proporcionam informação desacoplada pela aplicação de esquemas de pulsos complexos, que fornecem relações *sinal-ruído* maiores e mais rapidamente que o desacoplamento fora de ressonância. Essas técnicas estão além do propósito deste capítulo.[21]

Intensificação Overhauser Nuclear

Em condições de desacoplamento de banda larga, descobriu-se que as áreas de picos de ^{13}C são intensificadas por um fator significativamente maior que o que seria esperado do colapso de estruturas múltiplas para uma linha única. Esse fenômeno é uma manifestação da intensificação Overhauser nuclear (NOE, do inglês *nuclear Overhauser enhan-*

[21] Veja J. K. M. Sanders and B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*. Chapter 3. New York: Oxford, 1988.

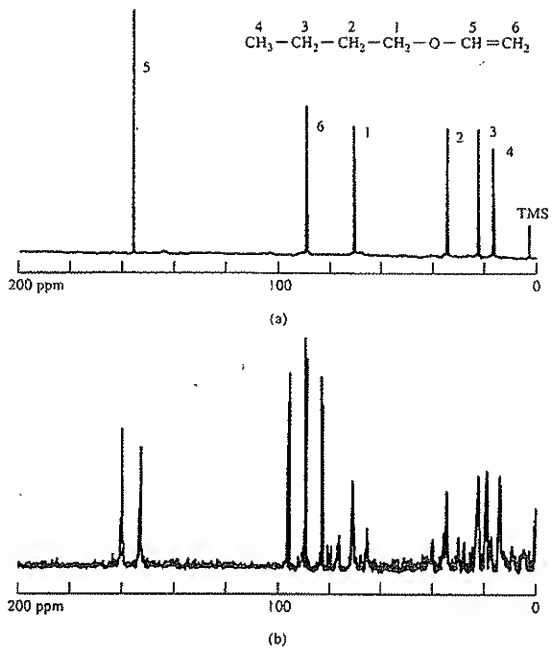


Figura 19-30 Espectros de NMR de carbono-13 de éter *n*-butilvinílico obtido a 25,2 MHz: (a) espectro com prótons desacoplados; (b) espectro mostrando o efeito do acoplamento entre átomo ^{13}C e prótons ligados *(de R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus,* Introduction to NMR Spectroscopy, *p. 104. New York: Wiley, 1988; com permissão)*

cement), que é um efeito geral encontrado em experimentos de desacoplamento. Esse efeito surge do acoplamento magnético direto entre um próton desacoplado e um núcleo de ^{13}C vizinho, que resulta em um aumento na população do estado de energia inferior do núcleo de ^{13}C maior que o previsto pela relação de Boltzmann. Em conseqüência, o sinal de ^{13}C é intensificado por um fator de até três. Enquanto o NOE aumenta a sensibilidade de medidas de ^{13}C, ele apresenta a desvantagem de que a proporcionalidade entre áreas de picos e número de núcleos é perdida. A teoria do NOE, que está baseada em interações dipolo-dipolo, está além do propósito deste texto.[22]

19E-2 Aplicação da NMR de ^{13}C à Determinação Estrutural

Do mesmo modo que na NMR de próton, a aplicação mais importante e divulgada da NMR de ^{13}C está na determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas. Tais determinações são baseadas nos deslocamentos químicos, com os dados de spin-spin tendo um papel menos significativo que na NMR de próton. A Figura 19-32 mostra alguns dos deslocamentos químicos observados para ^{13}C em vários ambientes químicos. Do mesmo modo que nos espectros de próton, esses deslocamentos são relativos aos de tetrametilsilano, com valores de δ variando de 0 a 200 ppm. Em geral, os efeitos do ambiente são análogos aos do próton, que foram descritos na Seção 19B-2. Ao contrário dos espectros de próton, no entanto, o efeito de substituintes nos deslocamentos de ^{13}C não está limitado ao átomo mais próximo. Por exemplo, a substituição do cloro no C_1 de *n*-pentano provoca um deslocamento químico desse carbono de 31 ppm. Quando a substituição do cloro é no C_2, o deslocamento do carbono 1 é 10 ppm; substituições similares nos C_3, C_4 e C_5 resultam em deslocamentos de 5,3, 0,5 e 0,1 ppm, respectivamente.

[22] Veja D. Shaw, *Fourier Transform Spectroscopy*, 2nd.ed., p. 233. New York: Elsevier, 1984.

[23] Veja B. F. Chmelka and A. Pines, *Science*, 1989, *246*, 71; G. E. Maciel. *Science*, 1984, *226*, 282; B. C. Gerstein. *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 781A, 899A; M. Mehring, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1983.

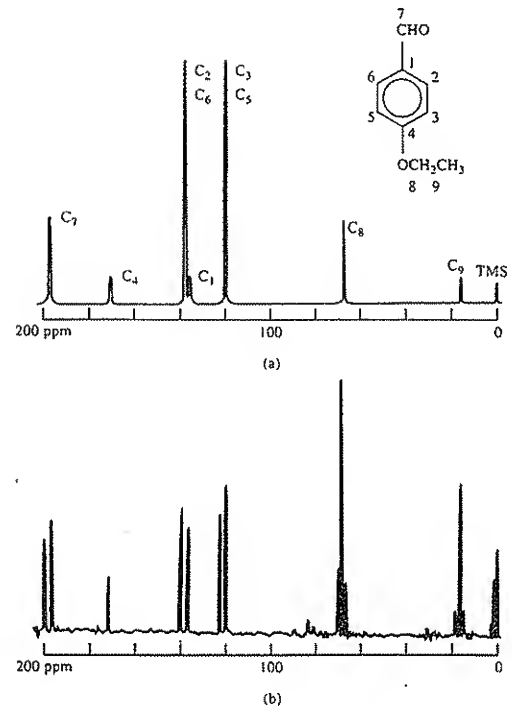


Figura 19-31 Comparação de desacoplamentos (a) de banda larga e (b) fora de ressonância no espectro de ^{13}C de *p*-etoxibenzaldeído *(de R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus,* Introduction to NMR Spectroscopy, *p. 106. New York: Wiley, 1988; com permissão)*

Aplicação de NMR de ^{13}C a Amostras Sólidas[23]

Como foi mencionado anteriormente, os espectros de NMR de sólidos não foram muito úteis no passado para estudos estruturais por causa do alargamento das linhas, que elimina ou obscurece os picos finos individuais característicos da NMR. Boa parte desse alargamento é atribuído a duas causas: interações dipolares estáticas entre ^{13}C e ^{1}H e anisotropia dos tensores de blindagem em ^{13}C. Em líquidos anisotrópicos, esses efeitos são promediados a zero devido ao movimento aleatório e rápido das moléculas. Em sólidos, as interações dipolares heteronucleares entre núcleos magnéticos, tais como ^{13}C e prótons, causam desdobramentos dipolares de linhas característicos, que dependem do ângulo entre as ligações C—H e o campo externo. Em um sólido amorfo, há um grande número de orientações dessas ligações e, portanto, um grande número de desdobramentos pode ocorrer. As bandas de absorção largas neste caso são constituídas das numerosas linhas que se originam dessas interações dipolares individuais. É possível remover o desdobramento dipolar de um espectro de ^{13}C irradiando-se a amostra nas freqüências dos prótons enquanto o espectro está sendo obtido. Esse procedimento, chamado *desacoplamento dipolar*, é semelhante ao desacoplamento de spin que foi descrito anteriormente para líquidos, exceto que é necessário um nível de potência muito mais alto.

Um segundo tipo de alargamento de linha em sólidos é causado pela anisotropia do deslocamento químico, que foi discutida na Seção 19B-2. O alargamento produzido aqui resulta de variações no deslocamento químico com a orientação da molécula ou parte da mesma com relação ao campo magnético externo. Da teoria de NMR, sabe-se que o deslocamento químico Δδ causado pela anisotropia magnética é dado pela equação

$$\Delta\delta = \Delta\chi(3\cos^2\theta - 1)/R^3 \qquad (19\text{-}20)$$

onde θ é o ângulo entre a ligação dupla e o campo aplicado, Δχ é a diferença das suscetibilidades magnéticas da ligação dupla com orientações nas direções paralela e perpendicular e *R* é a distância entre o grupo funcional anisotrópico e o núcleo. Quando θ é exatamente 54,7 graus, Δδ, como definido pela Equação 19-20, é zero. Experimentalmente, o

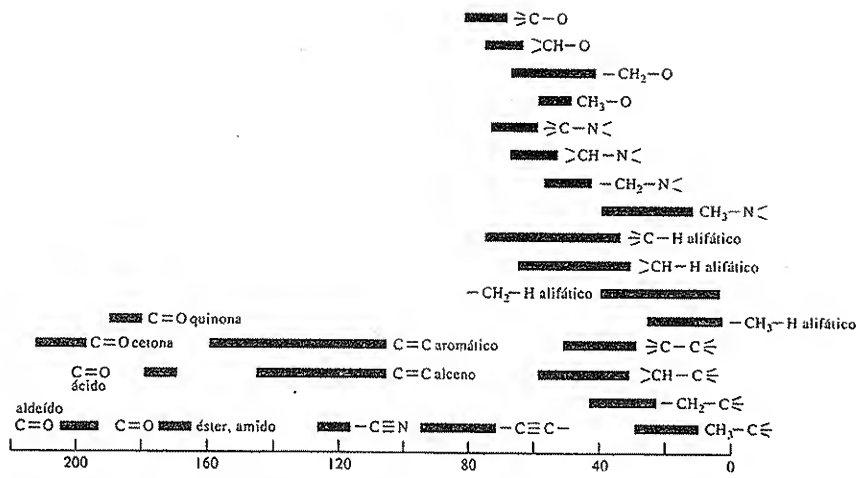


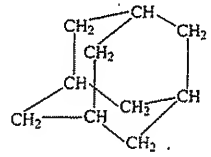
Figura 19-32 Deslocamentos químicos de ^{13}C *(de D. E. Leyden and R. H. Cox,* Analytical Applications of NMR, *p. 196. New York: Wiley, 1977; reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

alargamento de linhas devido à anisotropia do deslocamento químico é eliminado pela *rotação em ângulo mágico*, na qual as amostras sólidas giram rapidamente em uma freqüência maior que 2 kHz em um suporte de amostra especial que é mantido no ângulo de 54,7 graus em relação ao campo aplicado. De fato, o sólido atua então com um líquido sendo girado no campo.

Uma limitação adicional na TF NMR de ^{13}C de sólidos é o longo tempo de relaxação spin-rede de núcleos de ^{13}C excitados. A velocidade com que a amostra pode ser pulsada depende da velocidade de relaxação, isto é, após cada pulso de excitação, é necessário um tempo para que os núcleos voltem, ao estado fundamental de equilíbrio. Infelizmente, os tempos de relaxação spin-rede de núcleos de ^{13}C em sólidos são de vários minutos; assim, para promediar sinais suficientes para obtenção de um bom espectro demora-se freqüentemente horas ou mesmo dias.

O problema causado pela relaxação spin-rede lenta é superado pela *polarização cruzada*, uma técnica de pulsos complicada que faz com que as freqüências de Larmor dos núcleos de próton e ^{13}C se tornem idênticas, isto é, $\gamma_C B_{1C} = \gamma_H B_{1H}$. Nessas condições, os campos magnéticos dos núcleos de prótons em precessão interagem com os campos dos núcleos ^{13}C, fazendo com que os últimos relaxem.

Há instrumentos disponíveis comercialmente que incorporam desacoplamento dipolar, rotação em ângulo mágico e polarização cruzada, tornando assim possível a aquisição de espectros de ^{13}C de alta resolução de sólidos. A Figura 19-33, que mostra espectros de adamantano cristalino coletados em várias condições, ilustra a potência desses instrumentos.



19F APLICAÇÃO DA NMR A OUTROS NÚCLEOS

Mais de 200 isótopos têm momentos magnéticos e assim, em princípio, podem ser estudados por NMR. Entre os núcleos mais estudados estão ^{31}P, ^{15}N, ^{19}F, ^{2}D, ^{11}B, ^{23}Na, ^{15}N, ^{29}Si, ^{109}Ag, ^{199}Hg, ^{113}Cd e ^{207}Pb. Os primeiros três são particularmente importantes nos campos da química orgânica, bioquímica e biologia.

19F-1 Fósforo-31

O fósforo-31, com número de spin 1/2 , mostra picos finos de NMR, com deslocamentos químicos que se estendem por uma faixa de 700 ppm. A freqüência de ressonância de ^{31}P a 4,7 T é 81,0 MHz. Numerosas investigações, particularmente no campo da bioquímica, foram baseadas na ressonância de ^{31}P. Um exemplo é mostrado na Figura 19-34. A espécie em estudo é o trifosfato de adenosina (ATP), um ânion triplamente carregado que desempenha um papel vital no metabolismo dos carboidratos e no armazenamento e na liberação de energia no corpo.

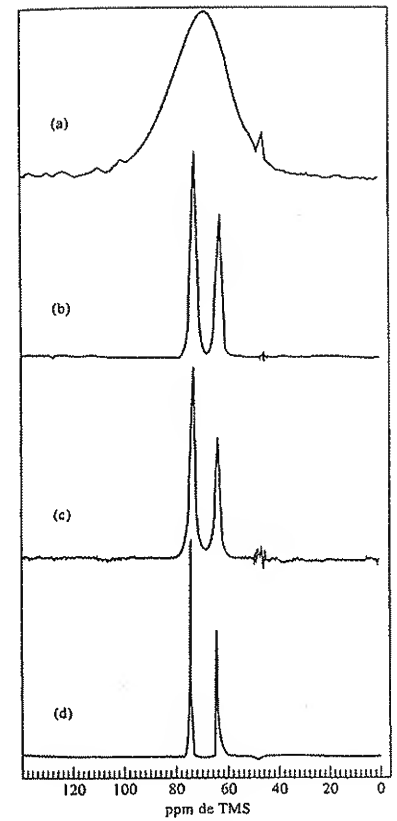
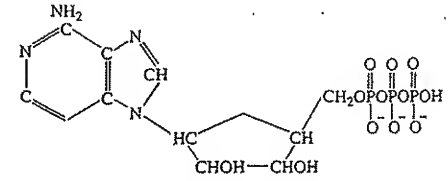


Figura 19-33 Espectros de carbono-13 de adamantano cristalino: (a) sem rotação e sem desacoplamento de prótons; (b) sem rotação mas com desacoplamento dipolar e polarização cruzada; (c) com rotação em ângulo mágico, mas sem desacoplamento dipolar ou polarização cruzada; (d) com rotação em ângulo mágico, desacoplamento dipolar e polarização cruzada *(de F.A. Bovey,* Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *2nd ed., p. 415. New York: Academic Press, 1988; com permissão)*



Trifosfato de adenosina (ATP)

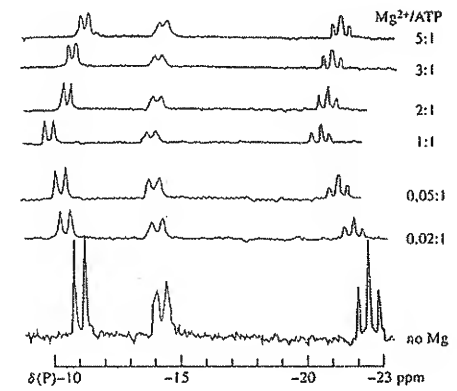


Figura 19-34 Espectros de NMR com transformada de Fourier de fósforo-31 para uma solução de ATP contendo íons de magnésio. As razões à esquerda são mols de Mg^{2+}/mols ATP *(de J. W. Akitt,* NMR and Chemistry, *2nd ed., p. 245. London: Chapman and Hall, 1983; com permissão)*

O espectro mais abaixo, que é de ATP em ambiente aquoso, é constituído de três conjuntos de picos correspondentes a três átomos de fósforo. O triplete indubitavelmente provém do fósforo central, que está ligado aos dois outros átomos de fósforo. O dublete em cerca de 14 ppm mostra algumas indicações de acoplamentos com prótons pobremente definidos e provavelmente provém do fósforo adjacente ao grupo metileno.

Sabe-se que o íon de magnésio toma parte do mecanismo metabólico do ATP e os seis espectros de cima na Figura 19-34 sugerem que ocorre uma formação de complexo entre o fósforo aniônico e o cátion, o que faz os deslocamentos químicos do fósforo se moverem para campos menores à medida que a concentração do íon aumenta.

19F-2 Flúor-19

O flúor-19 tem número quântico de spin de 1/2 e razão giromagnética próxima à do ^{1}H. Assim, a freqüência de ressonância do flúor em 188 MHz é apenas um pouco menor que a do próton em 200 MHz quando ambas são medidas em 4,69 T.

A absorção do flúor é também sensível ao ambiente e os deslocamentos químicos resultantes estendem-se por uma faixa de 300 ppm. Adicionalmente, o solvente desempenha um papel muito mais importante na determinação das posições de picos de flúor que para os picos de próton.

Correlações empíricas entre deslocamento do flúor e estrutura são relativamente esparsas quando comparadas com a informação sobre o comportamento do próton. Pare-

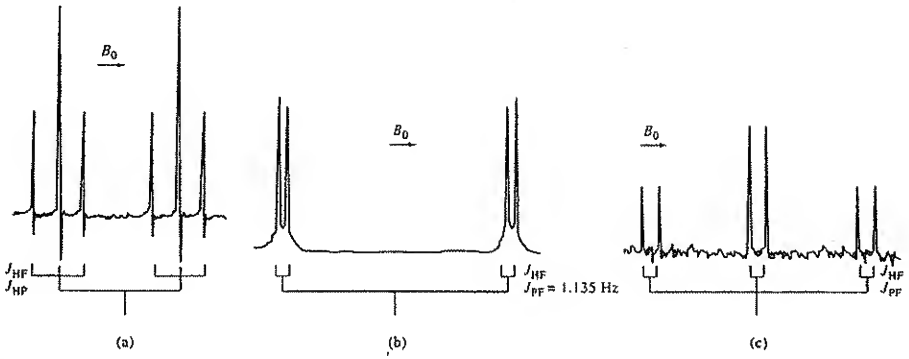


Figura 19-35 Espectros de PHF_2 líquido a –20°C: (a) espectro de ^1H a 60 MHz; (b) espectro de ^{19}F a 94,1 MHz; (c) espectro de ^{31}P a 40,4 MHz *(de R. J. Myers,* Molecular Magnetism and Molecular Resonance Spectroscopy. *Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1973; com permissão)*

ce provável, no entanto, que no futuro veremos mais desenvolvimento nesse campo, particularmente para investigação estrutural de compostos orgânicos fluorados.

Os espectros de próton, ^{19}F e ^{31}P para a espécie inorgânica PHF_2 estão representados na Figura 19-35. Em cada espectro, as atribuições de desdobramento de spin podem ser feitas facilmente baseando-se na discussão da Seção 19B-3. Usando-se um instrumento multinuclear moderno, os três espectros podem ser obtidos com uma única intensidade de campo magnético.

19G NMR BIDIMENSIONAL COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A NMR bidimensional, ou NMR 2D, compreende uma nova série de técnicas de pulso que tornam possível resolver espectros complexos.[24] Em métodos bidimensionais, os dados são coletados em função do tempo t_2, como na NMR com transformada de Fourier comum. Antes de se obter o sinal de FID, no entanto, o sistema é perturbado por um pulso por um período t_1. A transformação de Fourier do FID em função de t_2 para um t_1 fixo fornece um espectro semelhante ao obtido em um experimento de pulso comum. O processo é, então, repetido para vários valores de t_1, fornecendo assim um espectro bidimensional em termos das duas variáveis ν_1 e ν_2 ou, às vezes, dos parâmetros de deslocamento químico δ_1 e δ_2. A natureza e a posição no tempo dos pulsos que têm sido usados em NMR 2D variam amplamente e, em alguns casos, mais de dois pulsos repetitivos são usados. Assim, o número de tipos de experimentos bidimensionais é alto – talvez 100 ou mais. Descreveremos um desses experimentos para ilustrar o potencial do método.

A Figura 19-36a é um espectro de NMR 2D de ^{13}C de 1,3-butanodiol. A Figura 19-36b é o espectro unidimensional comum do composto. O espectro bidimensional é obtido deste modo: com o desacoplador de próton de banda larga desligado, um pulso a 90 graus é aplicado à amostra. Após um tempo t_1, o desacoplador é ligado e outro pulso é aplicado; o FID resultante é digitalizado e transformado. Após o equilíbrio ter sido restabelecido, o processo é repetido para outros valores de t_1, o que leva a uma série de espectros que estão dispostos horizontalmente na figura, isto é, as projeções ao longo do eixo δ_1 são os espectros que seriam obtidos sem desacoplamento. A projeção ao longo do eixo δ_2 é a mesma de um espectro de carbono-13 completamente desacoplado. É óbvio que o espectro é constituído de um quarteto, dois tripletes e um dublete, cujas origens são aparentes a partir de uma consideração do número de prótons ligados a cada um dos quatro átomos de ^{13}C da molécula. Essa informação não é óbvia no espectro unidimensional.

19H IMAGENS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Durante as duas últimas décadas, a tecnologia de NMR foi de forma crescente aplicada a outros campos que não a química, como biologia, engenharia, controle de qualidade industrial e medicina. Uma das mais destacadas aplicações é a de ressonância magnética de imagem, ou MRI. Na MRI dados da excitação pulsada por RF de objetos sólidos ou semissólidos são submetidos à transformação de Fourier e convertidos em imagens tridimensionais do interior dos objetos. A principal vantagem da MRI é que as imagens dos objetos são formadas de modo não-invasivo. Isso significa que o potencial de dano por radiação é nulo ou muito pequeno para pacientes humanos ou animais, em relação ao que se poderia encontrar em varreduras de tomografia computadorizada por raios X ou métodos similares. Nos parágrafos finais deste capítulo, iremos descrever brevemente os princípios da produção de imagens por ressonância magnética e discutir algumas das suas aplicações. Para discussões não-matemáticas detalhadas da teoria da MRI, consulte as fontes apresentadas na nota de rodapé abaixo.[25]

[24] Para revisões resumidas sobre NMR 2D, veja K. R. Williams and R. W. King, *Anal. Chem.*, 1990, *67*, A125; A. Bax and L. Lerner, *Science*, 1986, *232*, 960. Para abordagens mais detalhadas, veja R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions.* Oxford: Oxford University Press. 1987.

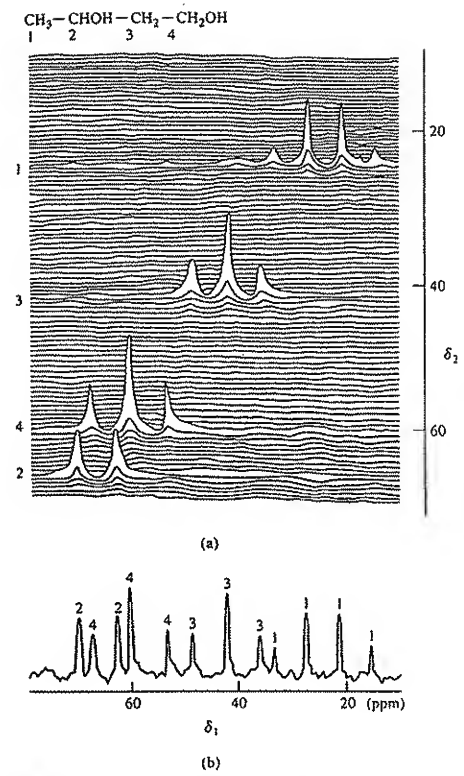


Figura 19-36 Ilustração do uso de um espectro bidimensional (a) para identificar os picos de ^{13}C de um espectro unidimensional (b) *(adaptada com permissão de S. Borman,* Anal. Chem., *1982, 54, 1129A. Copyright 1982 American Chemical Society)*

O conceito fundamental da MRI é apresentado na Figura 19-37. Nesses experimentos, a intensidade do campo magnético é variada propositadamente ao longo do paciente em estudo para se obter um perfil, como o mostrado no topo da figura. Essa variação linear, ou gradiente de campo, em B é produzida por bobinas auxiliares no tubo do ímã que estão sob controle do computador do instrumento de ressonância magnética. Prótons em locais diferentes do paciente sentem intensidades de campo magnético diferentes, B_1 e B_2, nas duas regiões mostradas na figura. A Equação 19-10 (equação de Larmor) sugere que esses núcleos vão exibir freqüências de ressonância diferentes, ν_1 e ν_2 neste caso. Assim, por exemplo, se um gradiente de campo magnético de 1×10^{-5} tesla/cm é aplicado ao longo do tubo, ou do eixo z, de um ímã de MRI, resulta uma faixa de ressonância de $(2{,}68 \times 10^8$ radianos $s^{-1}\,T^{-1})\,(1 \times 10^{-5}\,T/cm)\,/\,(2\pi$ radianos) = 425 Hz. Em outras palavras, prótons distantes 1 cm ao longo do gradiente de campo têm freqüências de ressonância que diferem de 425 Hz. Assim, mudando-se a freqüência central do pulso de sonda de NMR em incrementos de 425 Hz é possível sondar-se posições sucessivas a cada 1 cm na direção do gradiente de campo magnético. Cada pulso consecutivo de RF produz um sinal de FID que codifica a concentração de prótons a cada posição de 1 cm ao longo da direção do gradiente de campo. Quando os FIDs são submetidos à transformação de Fourier, uma informação de concentração é produzida, como indicado pelas alturas dos picos na parte de baixo da Figura 19-37. Na prática, a posição da fatia ao longo do eixo z pode ser mudada adicionando-se um deslocamento cc com as bobinas auxiliares, como mostrado pelo gradiente de campo através das linhas tracejadas na Figura 19-37. Cada fatia é sondada mudando-se a largura do pulso de RF para sintonizar a sua freqüência com a freqüência de precessão dos prótons da fatia. O pico do meio na Figura 19-37 corresponde ao círculo central representando os sinais dos prótons na posição central da cabeça do paciente. Se o gradiente de campo aplicado for maior, a espessura da fatia que está sendo examinada fica menor.

O processo de seleção de posição descrito no parágrafo anterior fornece informação espacial em uma dimensão, ao longo do eixo z, alterando-se os spins dos prótons *dentro* da fatia selecionada. A informação dentro de cada uma das fatias ao longo do eixo z é coletada de um modo ligeiramente diferente, como mostrado esquematicamente na Figura 19-38. A fatia escolhida está representada na figura como uma grade tridimensional que está na fatia $x - y$, com as linhas 1, 2 e 3 e as colunas a, b e c. Para simplificar, a grade é mostrada como um arranjo de elementos de 3×3, mas na prática a fatia poderia ter 128×128, 256×256 ou 512×512 elementos, com cada elemento, ou *pixel*, tendo uma área de 1×1 mm na amostra. Nesses experimentos de formação de imagem tridimensional, o gradiente de campo no eixo z é selecionado para fornecer uma fatia de espessura de 1 mm e, em seguida, é desligado. Nesse ponto da seqüência de medida, todos os prótons na fatia tiveram seus spins invertidos. Um segundo gradiente é aplicado em uma direção perpendicular ao eixo z, usando um outro conjunto de bobinas no eixo

[25] S. L. Smith, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 595A; H. J. Smith and F. N. Ranallo, *A Non-Mathematical Approach to Basic MRI.* Madison, WI: Medical Physics Publishing, 1989.

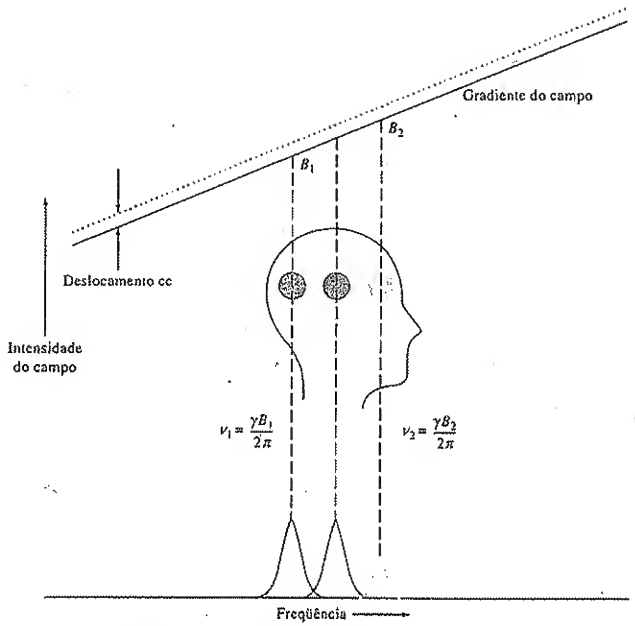


Figura 19-37 Obtenção da imagem de ressonância magnética (MRI).

y, orientadas em ângulo reto em relação ao eixo da cavidade do ímã. Núcleos em posições diferentes ao longo do eixo y entram em precessão em freqüências diferentes dependendo de suas posições no gradiente de campo. Quando o segundo campo no eixo y é desligado, todos os núcleos em uma distância correspondente à linha 1 no eixo y da Figura 19-38 entraram em precessão com um ângulo de fase cuja magnitude é proporcional ao tamanho das seções angulares na cor cinza-escuro, em forma de fatias dos círculos na linha 1. Assim, a distância ao longo do eixo y está *codificada no ângulo de fase* dos prótons em precessão representados pelas fatias cinza-escuras.

Tão logo o gradiente do eixo y seja removido, um terceiro conjunto de bobinas magnéticas perpendicular a ambos os eixos é ativada. Isso produz um gradiente de campo na terceira dimensão, ao longo do eixo x. Como os núcleos na coluna (b) sentem um campo magnético mais intenso que os da coluna (a), eles precessionam em freqüências maiores, cuja magnitude é representada pelas fatias cinza-claras. Similarmente, os núcleos na coluna (c) têm a maior freqüência na grade de 3×3 *pixels* da Figura 19-38. O resultado é que as posições dos núcleos na dimensão x *estão codificados por suas freqüências de precessão*. O ângulo de precessão total, que está indicado pelas setas circulares na figura, é único para cada elemento da grade e, assim, a posição de cada um está codificada no ângulo total. As bobinas receptoras são ligadas durante a aplicação dessa última fase de codificação de freqüência, e um FID é registrado. O ciclo completo de: (1) seleção da fatia, (2) codificação de fase na dimensão y, (3) codificação de freqüência na dimensão x, e (4) registro do FID leva apenas algumas centenas de milissegundos no máximo. O próximo passo na coleta dos dados é ligar as bobinas do eixo z para mais uma vez inverter os spins dos núcleos na fatia e repetir a seqüência com um gradiente de eixo y um pouco maior para codificar na fase a linha 2. Esse passo é seguido pela aplicação do gradiente no eixo x para codificar na freqüência as colunas (a), (b) e (c) e a aquisição do FID para a linha 2. Finalmente, a seqüência inteira da medida é repetida para a linha 3 e um FID correspondente é coletado. O resultado do processo para a fatia de 3×3 é um conjunto de 3 FIDs representando o sinal de ressonância S no domínio do tempo, cada um dos quais é função dos gradientes de campo x e y, G_x e G_y respectivamente. O sinal no domínio do tempo $S(G_x, G_y)$ que contém informação relacionada ao ângulo de precessão total, é submetido a uma transformação de Fourier bidimensional. O resultado é um sinal no domínio de freqüências $S(\omega_x, \omega_y)$ cujas freqüências nas dimensões x e y são diretamente proporcionais às distâncias d_x e d_y, isto é,

$$S(G_x, G_y) \rightarrow S(\omega_x, \omega_y) \rightarrow S(d_x, d_y)$$

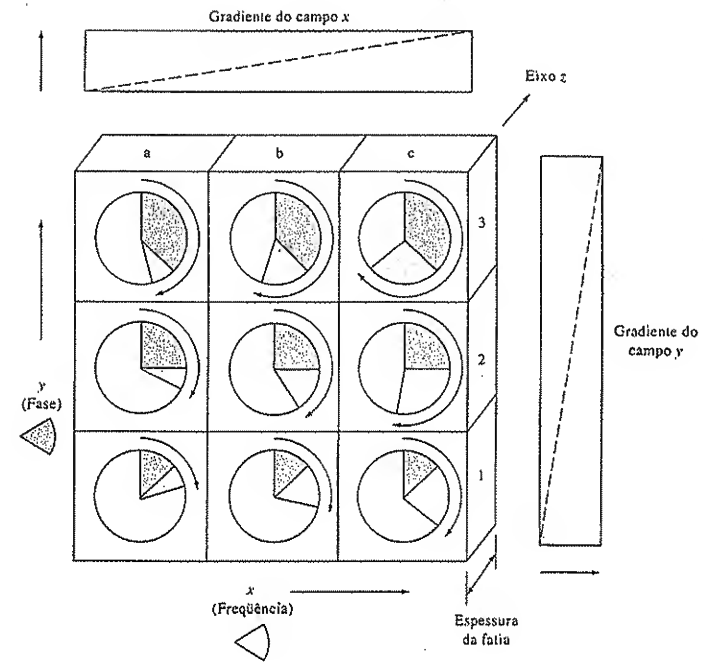


Figura 19-38 Coleta de informação dentro das fatias ao longo do eixo z.

A informação bidimensional da distância $S(d_x, d_y)$ é finalmente combinada para todas as fatias na dimensão z para fornecer um arranjo tridimensional de dados. Cada elemento do arranjo contém uma intensidade que é proporcional à concentração de prótons em um elemento de volume, ou *voxel*, correspondente a cada conjunto de coordenadas x, y e z. Note que, com exceção do ímã, que precisa ter uma cavidade bastante larga e um campo estático intenso, de 0,5 a 4,7 T, os instrumentos de MRI e NMR de alta resolução são idênticos no funcionamento. Exatamente as mesmas técnicas de seqüências de pulsos e intensificação de dados são usadas nos dois tipos de instrumentos. Embora a discussão anterior tenha sido consideravelmente simplificada, as seqüências básicas e esquemas de codificação são reais. A aplicação competente e oportuna de várias seqüências de pulsos de RF e gradientes de campo magnético, transformações de Fourier apropriadas e análises de dados e rotinas de reconstrução produzem imagens tridimensionais. Estruturas internas de pacientes podem ser reconstruídas a partir de conjuntos de dados tridimensionais e são ilustradas na Figura 19-39. As imagens são quatro reconstruções cerebrais reais calculadas usando um único conjunto de dados de MRI de uma paciente com encefalite de Rasmussen. Essas imagens mostram um encolhimento significativo na porção anterior direita do cérebro, característica dessa doença rara. A capacidade de gerar imagens de alta resolução (milímetros) a partir de dados verdadeiramente tridimensionais é uma característica única da técnica de MRI.[26]

Uma segunda imagem de ressonância magnética, apresentada na Figura 19-40, mostra um mapeamento funcional de imagem de ressonância magnética (fMRI) da área de confronto visual do hemisfério esquerdo do cérebro. A porção clara do mapa mostra diferenças estatísticas na intensidade do sinal devido a variações na oxigenação do sangue cerebral oriundas da ativação de regiões do cérebro ocupadas em uma tarefa de nomeação em confronto com uma tarefa de controle. A tarefa realizada pelo paciente foi a nomeação de desenhos de uma série de sete motivos. O mapa mostra a ativação do *giro angular*, que é a região clara e grande na região superior direita do cérebro nessa figura e a assim chamada *área 37*, que é a região menor no lado infe-

[26] C. D. Smith, Memory Disorders Clinic, Sanders-Brown Research Center on Aging, University of Kentucky Medical Center, resultados não-publicados.

[27] C. D. Smith, A. H. Andersen, Q. Chen, L. X. Blonder, J. E. Kirsch, M. J. Avison, *Neuro Report*, 1996, 7, 2.

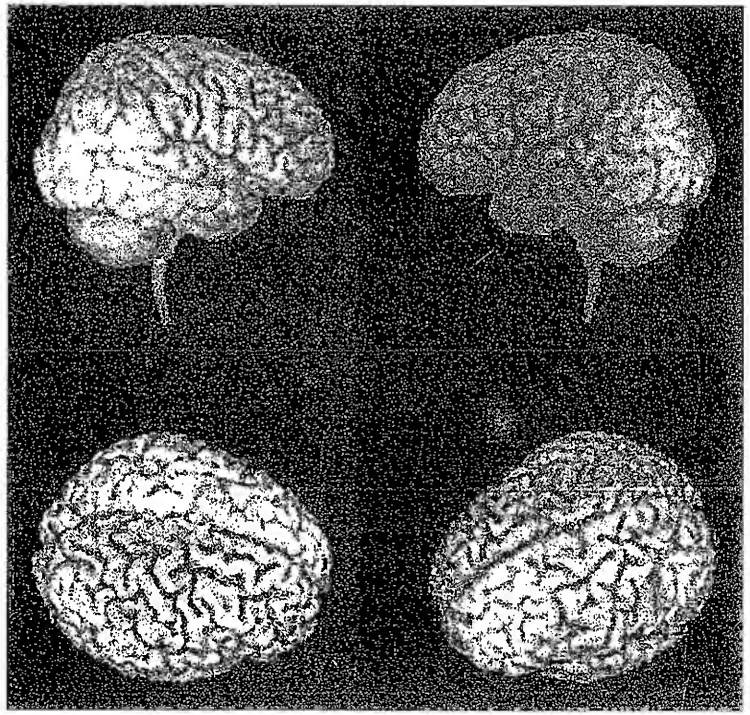


Figura 19-39 Estruturas internas de pacientes podem ser reconstruídas a partir dos conjuntos da dados tridimensionais de NMR *(imagem cortesia de C. D. Smith, Memory Disorders Clinic, Sanders-Brown Research Center on Aging, University of Kentucky Medical Center; com permissão)*

rior direito da figura. Sabe-se que ambas regiões do cérebro estão envolvidas no processamento da fala. O mapeamento das regiões do cérebro envolvidas em tipos específicos de processamento e execução dos cérebros humanos é uma área de pesquisa intensa atualmente. As vantagens da fMRI comparada a outras técnicas são a natureza não-invasiva da técnica, a reprodutibilidade, a velocidade de coleta de dados e a alta resolução espacial intrínseca.[27]

A MRI tem sido um dos pilares no arsenal de ferramentas de diagnóstico médico, mas sua aplicação em outras áreas tem sido de desenvolvimento lento. Essa circunstância provavelmente resulta do custo muito alto das instalações de MRI, que pode chegar a um milhão de dólares para um instrumento com qualidade para pesquisa e até três milhões de dólares para uma unidade de diagnóstico médico. A maior parte do custo dessas unidades está na preparação do local, blindagem magnética, e o ímã essencial com alta estabilidade e cavidade de diâmetro interno grande. Como exemplo dos efeitos do alto custo da instrumentação, note que um simples exame de MRI custa ao paciente ou à companhia de seguros cerca de mil dólares. As vantagens intrínsecas da MRI começaram a suplantar o fator custo nos últimos anos e a formação de imagens tem sido usada em outras áreas da ciência e do comércio, principalmente na indústria de alimentos, para exames não-invasivos de uma série de alimentos. A MRI tem sido usada para tarefas diversas, como exploração da distribuição de gordura e músculos em carnes; determinação de parâmetros de relaxação de NMR em conservas de carne de porco; determinação de concentrações de água e lipídios em óleo de girassol e em emulsões óleo/água; estudo da transferência de calor, composição e estrutura em alimentos, como biscoitos, durante a fabricação; medidas de fenômenos de transporte na fabricação de alimentos; investigação da cristalização de gorduras; visualização da hidratação de alimentos; exame de estrutura interna e química de polímeros e análise de filtração de partículas no interior de arenito. À medida que a sofisticação e a facilidade da aplicação dos métodos de intensificação de imagem e protocolos de aquisição de dados evoluem, especialmente para a determinação de núcleos outros que não o de hidrogênio, a RMI se tornará indubitavelmente uma ferramenta indispensável para a investigação não-invasiva de materiais.

Figura 19-40 Imagem de mapeamento funcional de imagens por ressonância magnética (fRMI) mostrando a atividade cerebral no hemisfério esquerdo resultante de tarefas de nomeação *(de C. D. Smith, A. H. Andersen, Q. Chen, L. X. Blonder, J. E. Kirsch, M. J. Avison, Neuro Report, 1996, 7, 2; com permissão)*

19I QUESTÕES E PROBLEMAS

19-1 Explicar a diferença na realização de experimentos de NMR contínuos e com transformada de Fourier.

19-2 Quais são as vantagens de uma medida de NMR com transformada de Fourier em relação a uma de onda contínua? Quais são as desvantagens?

19-3 Na espectroscopia de NMR, quais são as vantagens de se usar um ímã com a maior intensidade de campo possível?

19-4 Como as linhas de desdobramento spin-spin podem ser diferenciadas das de deslocamento químico?

19-5 Defina: (a) anisotropia magnética; (b) constante de blindagem; (c) parâmetro de deslocamento químico; (d) medidas de NMR contínuas; (e) freqüência de Larmor; (f) constantes de acoplamento; (g) espectros de NMR de primeira ordem.

19-6 Um núcleo tem número quântico de spin de 5/2. Quantos estados magnéticos tem o núcleo? Qual é o número quântico magnético de cada um?

19-7 Qual é a freqüência de absorção em um campo magnético de 2,4 T de: (a) ^{1}H, (b) ^{13}C, (c) ^{19}F e (d) ^{31}P?

19-8 Por que o desdobramento de spin-spin $^{13}C/^{13}C$ não é observado em compostos orgânicos comuns?

19-9 Calcule o número relativo de núcleos de ^{13}C nos estados magnéticos superior e inferior em 25°C em um campo magnético de 2,4 T.

19-10 Qual é a diferença entre relaxação longitudinal e transversal?

19-11 Explique a origem de um sinal de FID em FT NMR.

19-12 O que é um sistema de coordenadas giratória?

19-13 Como a ΔE de um núcleo isolado de ^{13}C pode ser comparada à de um núcleo de ^{1}H?

19-14 Calcule a freqüência de ressonância de cada um dos núcleos seguintes em um campo magnético de 5,0 T: (a) ^{19}F e (b) ^{31}P.

19-15 Qual é a razão entre o número de núcleos no estado magnético de energia superior em relação ao inferior de ^{13}C em um instrumento de 220 MHz se a temperatura for 300 K?

19-16 Compare resumidamente os espectros de NMR de ^{1}H e ^{31}P do ácido metilfosforoso, $P(OCH_3)_3$, para 1,4 T. Há um acoplamento spin-spin fraco entre os núcleos de fósforo e hidrogênio no composto.

19-17 À temperatura ambiente, no espectro de ^{1}H de metanol, não se observa acoplamento spin-spin, mas quando uma amostra de metanol é resfriada a –40°C, a velocidade de troca dos prótons hidroxílicos fica lenta o suficiente para que o desdobramento seja observado. Esboce os espectros de metanol nas duas temperaturas.

19-18 Use as constantes de acoplamento seguintes para prever os espectros de ^1H e ^{19}F das seguintes espécies:

Espécie	J (Hz)
(a) F—C≡C—H	21
(b) CF_3—CH_3	12,8
(c) $(CH_3)_3$—CF	20,4

19-19 Preveja as aparências dos espectros de ^{13}C de alta resolução (com prótons desacoplados) de:
(a) formiato de metila
(b) acetaldeído
(c) acetona

19-20 Repita a Questão 19-19 quando os prótons não estão desacoplados.

19-21 Preveja a aparência do espectro de NMR de próton de alta resolução do ácido propiônico.

19-22 Preveja a aparência dos espectros de NMR de próton de alta resolução de:
(a) acetaldeído
(b) ácido acético
(c) nitrito de etila

19-23 Preveja a aparência dos espectros de NMR de próton de alta resolução de:
(a) acetona
(b) metiletilcetona
(c) metil-*i*-propilcetona

19-24 Preveja a aparência dos espectros de NMR de próton de alta resolução de:
(a) ciclohexano
(b) 1,2 dimetoxietano, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$
(c) éter dietílico

19-25 Preveja a aparência dos espectros de NMR de próton de alta resolução de:
(a) tolueno
(b) etilbenzeno
(c) *i*-butano

19-26 O espectro de próton da Figura 19-41 é o de um composto orgânico contendo um único átomo de bromo. Identifique o composto.

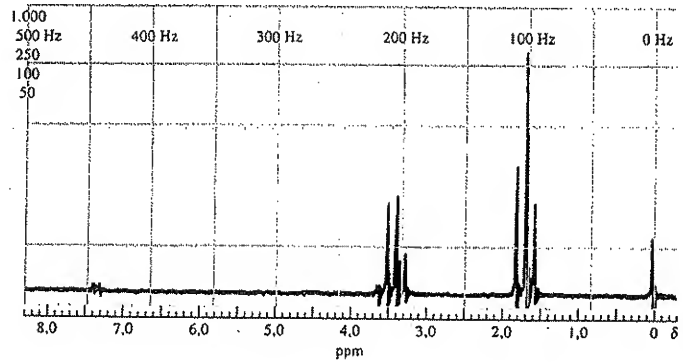


Figura 19-41 *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

19-27 O espectro de próton da Figura 19-42 é o de um composto com fórmula empírica $C_4H_7BrO_2$. Identifique o composto.

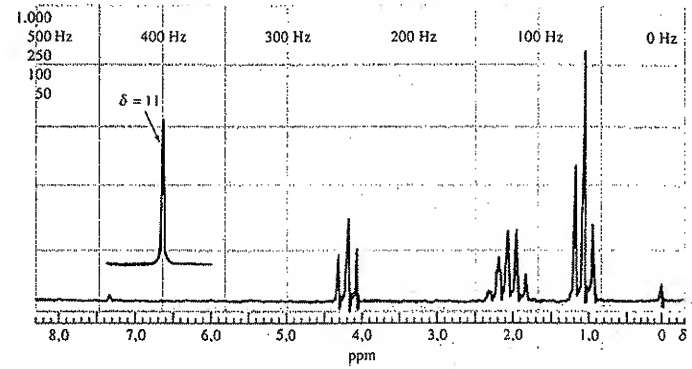


Figura 19-42 *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

19-28 O espectro de próton da Figura 19-43 é o de um composto com fórmula empírica C_4H_8O. Identifique o composto.

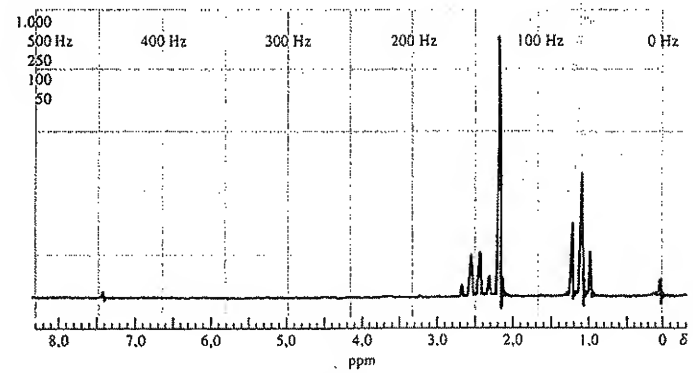


Figura 19-43 *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

19-29 O espectro de próton da Figura 19-44 é o de um composto com fórmula empírica $C_4H_8O_2$. Identifique o composto.

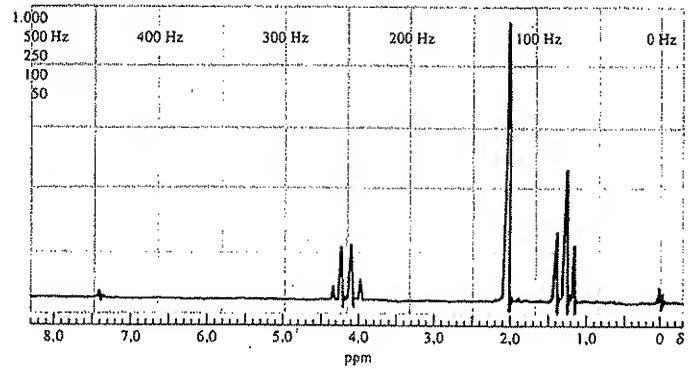
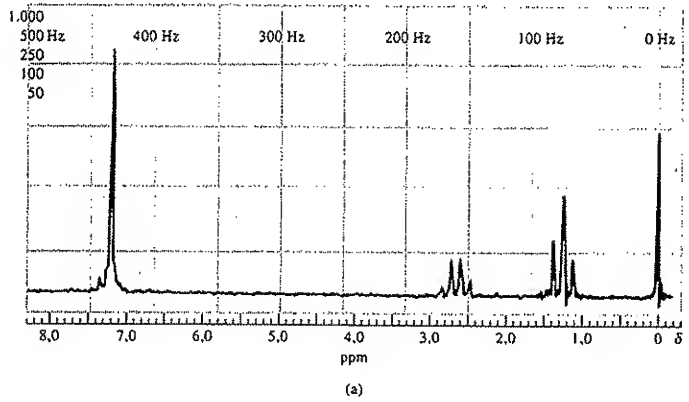


Figura 19-44 *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

19-30 Os espectros de próton das Figuras 19-45a e 19-45b são os de compostos com fórmulas empíricas C_7H_{10}. Identifique os compostos.



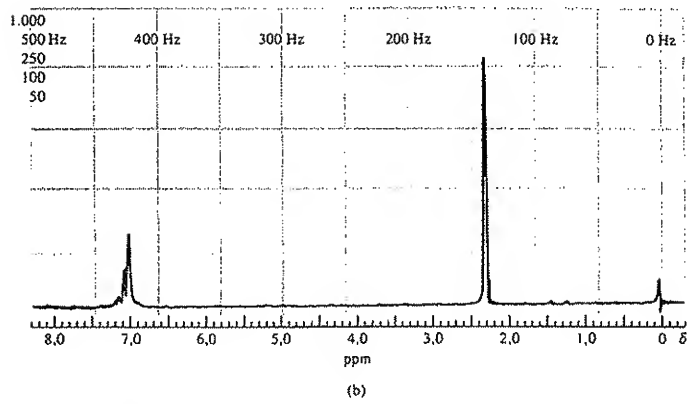


Figura 19-45 *(cortesia de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA)*

19-31 A partir do espectro de próton da Figura 19-46, deduza a estrutura desse hidrocarboneto.

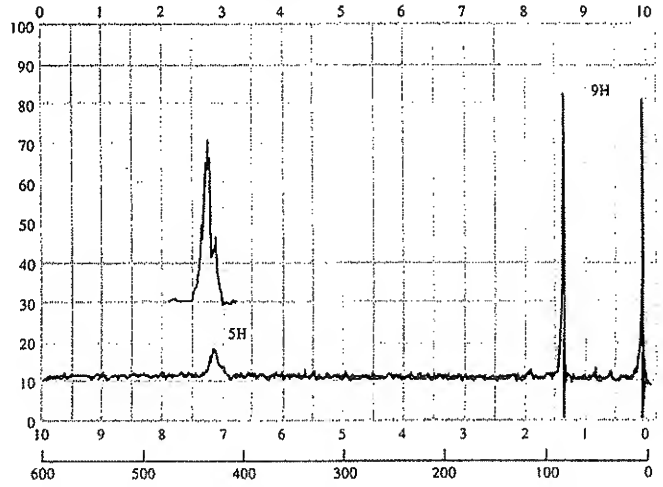


Figura 19-46 *(de C. J. Pouchert,* The Aldrich Library of NMR Spectra, *2nd ed. Milwaukee, WI: The Aldrich Chemical Company; com permissão)*

19-32 A partir do espectro de próton da Figura 19-47, deduza a estrutura do composto, que é um analgésico muito usado; sua fórmula empírica é $C_{10}H_{13}NO_2$.

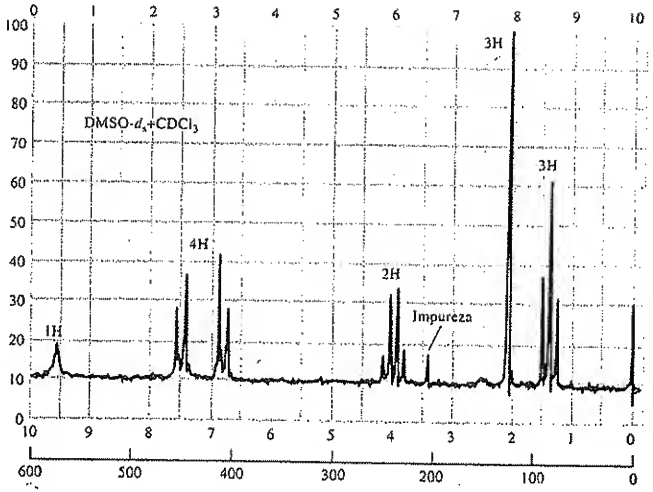


Figura 19-47 *(de C. J. Pouchert,* The Aldrich Library of NMR Spectra, *2nd ed. Milwaukee, WI: The Aldrich Chemical Company. com permissão)*

19-33 O que é um sistema de travamento de freqüência em um espectrômetro de NMR? Descreva dois tipos de sistema de travamento.

19-34 O que são as bobinas de homogeneidade em um espectrômetro de NMR e quais são as suas funções?

19-35 Por que amostras líquidas são giradas enquanto são examinadas em um espectrômetro de NMR?

19-36 Explique como uma banda de freqüências é obtida de um oscilador, que é essencialmente uma fonte monocromática de radiação de radiofreqüência. Como pode ser obtida uma banda larga o suficiente para cobrir todo o espectro de ^{13}C?

19-37 Descreva as fontes de alteração de freqüência de linhas espectrais.

19-38 Na espectroscopia de NMR, como os sinais são convertidos para a região de audiofreqüência?

19-39 Explique o princípio dos detectores de quadratura para FT NMR.

19-40 Descreva as diferenças entre os desacoplamentos fora de ressonância e de banda larga na espectroscopia de NMR de ^{13}C.

19-41 O que é o efeito Overhauser nuclear e qual é a sua origem?

19-42 Quais são as origens dos alargamentos de bandas nos espectros de ^{13}C de sólidos? Como as linhas podem ser estreitadas de modo que um espectro de alta resolução possa ser obtido?

Capítulo
20

Espectrometria de Massa Molecular

A espectrometria de massa, dentre todas as ferramentas analíticas disponíveis para os cientistas, é talvez a de mais ampla aplicabilidade, no sentido que a técnica é capaz de fornecer informação sobre (1) a composição elementar de amostras; (2) as estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; (3) a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; (4) a estrutura e a composição de superfícies sólidas; e (5) as razões isotópicas de átomos nas amostras.

Já discutimos no Capítulo 11 como a espectrometria de massa é usada pelos químicos para a identificação e determinação quantitativa de um ou mais elementos em uma amostra de matéria. Este capítulo é dedicado a descrever como a espectrometria de massa é usada para se obter a informação dos tipos listados em (2) e (3) no parágrafo anterior. O Capítulo 21 descreve como a espectrometria de massa é usada para elucidar a estrutura e a composição de superfícies. Finalmente, na Seção 32D, é discutido o uso de razões isotópicas determinadas por espectrometria de massa.

A primeira aplicação geral da espectrometria de massa para análise química de rotina ocorreu no início dos anos 1940, quando a técnica começou a ser adotada pela indústria petrolífera para a análise quantitativa das misturas de hidrocarbonetos produzidas em craqueamentos catalíticos. Antes dessa época, as análises de misturas desse tipo, que freqüentemente eram constituídas de até nove hidrocarbonetos, eram feitas por destilação fracionada seguida por medidas dos índices de refração dos componentes separados. Tipicamente, 200 horas do tempo do operador eram necessárias para completar uma análise. Descobriu-se que uma informação semelhante podia ser obtida em poucas horas ou menos com um espectrômetro de massa. Essa melhora da eficiência levou ao aparecimento e rápido aperfeiçoamento dos espectrômetros de massa comerciais. A partir dos anos 1950, esses instrumentos comerciais começaram a ser adaptados pelos químicos para identificação e elucidação estrutural de uma ampla variedade de compostos orgânicos. Esse uso da espectrometria de massa combinado com a invenção da ressonância magnética nuclear e o desenvolvimento da espectrometria infravermelha revolucionaram o modo como os químicos orgânicos procediam para identificar e determinar a estrutura de moléculas. Essa aplicação da espectrometria de massa ainda é de importância primordial.

As aplicações da espectrometria de massa tiveram mudanças significativas na década de 1980, causadas pelo desenvolvimento de métodos para produzir íons de moléculas não-voláteis ou termolábeis, como as freqüentemente encontradas por bioquímicos e biólogos. Desde cerca de 1990, tem havido um crescimento explosivo na área da espectrometria de massa biológica, como conseqüência desses novos métodos de ionização. Agora, a espectrometria de massa está sendo aplicada à determinação de estruturas de polipeptídeos, proteínas e outros biopolímeros de alta massa molecular.

Neste capítulo, iremos primeiramente descrever brevemente a natureza dos espectros de massa moleculares e definir alguns termos usados na espectrometria de massa molecular. Vamos, em seguida, considerar as várias técnicas que são usadas para se formar íons a partir de moléculas de analitos nos espectrômetros de massa e os tipos de espectros produzidos por essas técnicas. Descreveremos, então, com algum detalhamento, os vários tipos de espectrômetros de massa usados na espectrometria de massa molecular (além dos ins-

trumentos quadripolares e de tempo de vôo, que foram abordados na Seção 11B2). Finalmente, descreveremos várias das aplicações atuais da espectrometria de massa molecular.[1]

20A ESPECTROS DE MASSA MOLECULAR

A Figura 20-1 ilustra o modo pelo qual os dados de espectros de massa são apresentados. O analito era etilbenzeno, que tem massa molecular nominal de 106 daltons. Para se obter esse espectro, o vapor de etilbenzeno foi bombardeado com um feixe de elétrons, o que conduziu à perda de um elétron pelo analito e formação do íon molecular M^+, como mostrado pela reação

$$C_6H_5CH_2CH_3 + e^- \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3^{+\cdot} + 2e^- \quad (20\text{-}1)$$

A espécie carregada $C_6H_5CH_2CH_3^+$ é o *íon molecular*. Como indicado pelo ponto, o íon molecular é um *íon radical* que tem a mesma massa molecular que a molécula.

As colisões entre elétrons energéticos e moléculas de analito normalmente fornecem energia às moléculas para deixá-las em estado excitado. A relaxação, então, freqüentemente ocorre por fragmentação de parte dos íons moleculares para produzir íons de massas menores. Por exemplo, o produto principal no caso do etilbenzeno é $C_6H_5CH_2^+$, que resulta da perda de um grupo CH_3. Outros fragmentos menores carregados positivamente também são formados em quantidades menores.

Os íons positivos produzidos por impacto de elétrons são atraídos por uma fenda do espectrômetro de massa, no qual eles são selecionados pelas razões massa/carga e apresentados sob a forma de um espectro de massa. O gráfico mostrado na Figura 20-1 demonstra o modo como os dados de espectros de massa são tratados para apresentação. Note que o gráfico está na forma de diagrama de barras que relaciona a intensidade relativa dos picos de massa e suas razões massa/carga. Observe ainda que, em cada espectro, o pico maior, chamado *pico base*, tem arbitrariamente assinalado como intensidade o valor de 100. As alturas dos picos restantes são computadas como porcentagens da altura do pico base. Os espectrômetros de massa modernos são programados para reconhecer o pico base e normalizar os picos restantes em relação a esse pico.

20B FONTES DE ÍONS

O ponto de partida para uma análise por espectrometria de massa é a formação de íons gasosos do analito e a finalidade e utilidade de um método de espectrometria de massa são ditadas pelo processo de ionização. O aparecimento de espectros de massa de uma certa espécie molecular é altamente dependente do método usado para a formação dos íons. A Tabela 20-1 lista fontes de íons que têm sido usadas em espectroscopia de massa molecular.[2] Note que esses métodos dividem-se em duas categorias principais: *fontes de fase gasosa* e *fontes de dessorção*. Nas primeiras, que incluem as três primeiras fontes na tabela, a amostra é primeiramente vaporizada e então ionizada. Nas últimas, a amostra em estado sólido ou líquido é convertida diretamente em íons gasosos. Uma vantagem das fontes de dessorção é que elas são aplicáveis a amostras não-voláteis e instáveis termicamente. Atualmente, os espectrômetros de massa comerciais

[1] Para monografias tratando de espectrometria de massa molecular, veja F. A. White and G. M. Wood, *Mass Spectrometry: Applications in Science and Engineering*, New York: Wiley-Interscience, 1986; J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, 3rd. ed. New York: Lippincott-Raven, 1997; H. E. Duckworth, R. C. Barber, and V. S. Venkatasubramanian, *Mass Spectroscopy*, 2nd. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1986; M. E. Rose and A. W. Johnstone, *Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists*. New York: Cambridge University Press, 1982; G. A. Eadon, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd. ed., J. D. Winefordner, M. M. Bursey, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 11, Chapter 1. New York: Wiley, 1989.

[2] Para uma revisão sobre fontes de íons modernas, veja R. P. Lattimer and H. R. Schulten, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 1201A; K. L. Busch and R. G. Cooks, *Science*, 1982, *218*, 247; E. R. Grant and R. G. Cooks, *Science*, 1990, *250*, 61; R. J. Cotter, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 781A; J. B. Fenn *et al.*, *Science*, 1989, *246*, 64.

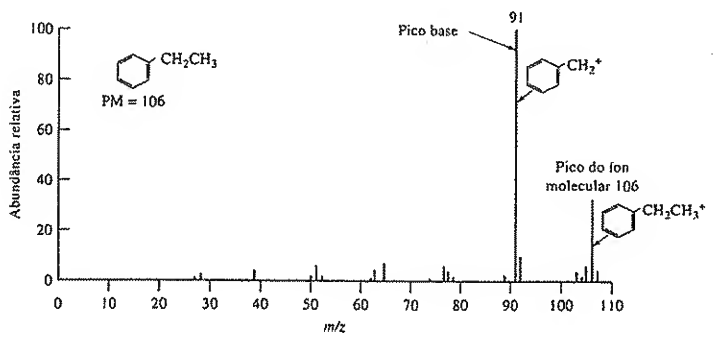


Figura 20-1 Espectro de massa do etilbenzeno.

TABELA 20-1 Fontes de Íons para Espectrometria de Massa Molecular

Tipo Básico	Nome e Acrônimo*	Agente Ionizante
Fase gasosa	Impacto de elétrons (EI)	Elétrons energéticos
	Ionização química (CI)	Íons gasosos reativos
	Ionização por campo (FI)	Eletrodo com alto potencial
Dessorção	Dessorção por campo (FD)	Eletrodo com alto potencial
	Ionização por eletronebulização (ESI)	Campo elétrico elevado
	Dessorção/ionização com *laser* auxiliada por matriz (MALDI)	Feixe de *laser*
	Dessorção por plasma (PD)	Fragmentos de fissão de ^{252}Cf
	Bombardeio com átomos rápidos (FAB)	Feixe atômico energético
	Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)	Feixe de íons energéticos
	Ionização por termonebulização (TS)	Alta temperatura

*As siglas correspondem aos nomes originais em inglês (veja Apêndice 5).

estão equipados com acessórios que permitem o uso de várias dessas fontes de modo intercambiável.

As fontes de fase gasosa estão geralmente restritas a compostos termicamente estáveis, que têm pontos de ebulição abaixo de aproximadamente 500°C. Na maioria dos casos, essa exigência limita as fontes gasosas a compostos com massas moleculares menores que cerca de 10^3 daltons. As fontes de dessorção, que não requerem a volatilização das moléculas do analito, são aplicáveis a analitos com massas moleculares de até 10^5 daltons.

As fontes de íons também são classificadas como *fontes duras* ou *fontes moles*. As fontes duras dão às moléculas do analito energia suficiente para deixá-las em um estado de energia altamente excitado. A relaxação então envolve a quebra de ligações, produzindo íons secundários que têm razões massa/carga menores que a do íon molecular. As fontes moles causam pouca fragmentação. Conseqüentemente, o espectro de massa resultante freqüentemente consiste do íon molecular e uns poucos, se tanto, picos. A Figura 20-2 ilustra a diferença na aparência de espectros de fonte dura e mole.

Os espectros de ambas as fontes são úteis para análises. Os vários picos em um espectro de fonte dura fornecem informações úteis sobre os tipos de grupos funcionais e, portanto, informação estrutural sobre os analitos. Os espectros de fontes moles são úteis porque fornecem informação exata sobre a massa molecular da molécula do analito ou de moléculas.

20B-1 Fonte de Íons por Impacto de Elétrons

Historicamente, os íons para análise de massa foram produzidos por impacto de elétrons. Aqui, a amostra é trazida a uma temperatura elevada o suficiente para produzir um vapor molecular, que é então ionizado pelo bombardeio das moléculas resultantes com um feixe de elétrons energéticos. Apesar de algumas desvantagens, essa técnica é ainda de grande importância e é nela que estão baseados muitos catálogos de dados de espectros de massa.

Na Figura 20-3 observa-se um esquema de uma fonte de íons por impacto de elétrons simples. Os elétrons são emitidos de um filamento de tungstênio ou rênio e acelerados por um potencial de aproximadamente 70 V, estabelecido entre o filamento e o ânodo. Como mostrado na figura, as trajetórias dos elétrons e das moléculas estão em ângulo reto e se interceptam no centro da fonte, onde ocorrem a colisão e a ionização. Os produtos primários são íons positivos monocarregados formados quando os elétrons energéticos aproximam-se das moléculas o suficiente para causar perda de elétrons por repulsão eletrostática. A ionização por impacto de elétrons não é muito eficiente e apenas uma molécula em um milhão sofre a reação primária

$$M + e^- \rightarrow M^{+\cdot} + 2\,e^- \quad (20\text{-}2)$$

Aqui, M representa a molécula do analito e $M^{+\cdot}$ é o seu íon molecular. Os íons positivos produzidos por impacto de elétrons são atraídos através da fenda na primeira placa aceleradora por uma pequena diferença de potencial (tipicamente 5 V) aplicada entre essa placa e os repulsores mostrados na Figura 20-3. Em instrumentos de setor magnético, altos potenciais (10^3 a 10^4 V) são aplicados às placas aceleradoras, o que faz com que os íons adquiram sua velocidade final antes de entrarem no analisador de massa. Fontes comerciais de íons por impacto de elétrons são mais complicadas do que a mostrada na Figura 20-3 e podem usar campos elétricos ou magnéticos adicionais para manipular os feixes de elétrons e/ou de íons.

EXEMPLO 20-1

(a) Calcule a energia cinética que um íon monocarregado ($z = 1$) irá adquirir se for acelerado por um potencial de 10^3 V em uma fonte de íons por impacto de elétrons. **(b)** A energia cinética do íon depende da sua massa? **(c)** A velocidade do íon depende da sua massa?

(a) A energia cinética (EC) conferida ao íon depende do potencial de aceleração V e é dada pela equação

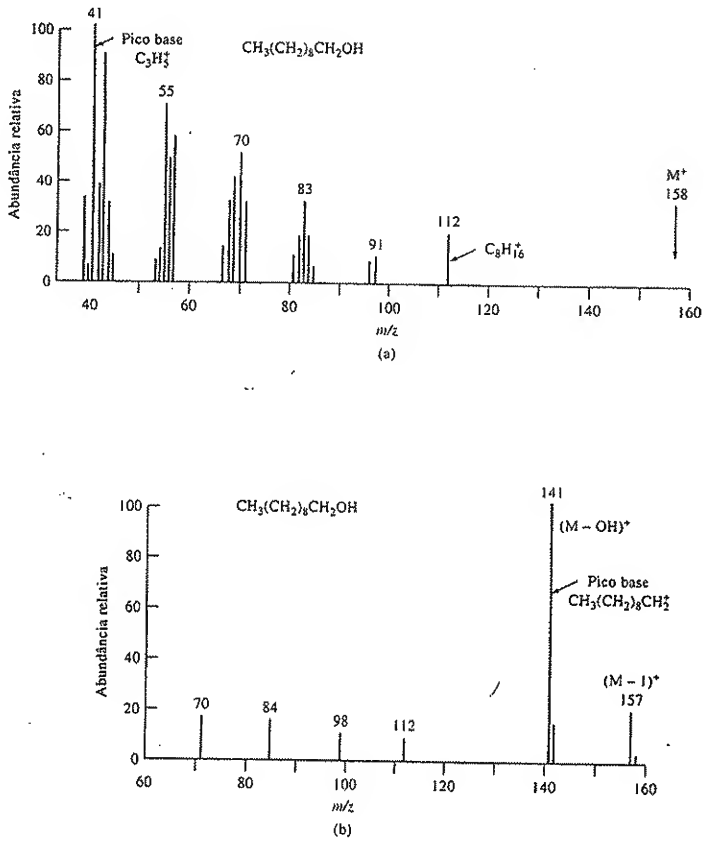


Figura 20-2 Espectro de massa de 1-decanol obtido com (a) fonte dura e (b) fonte mole.

$$EC = qV = zeV$$

onde e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ coulombs). Assim, para $z = 1$

$$EC = 1 \times 1,6 \times 10^{-19}\ C \times 10^3\ V = 1,6 \times 10^{-16}\ J$$

(b) A energia cinética que o íon adquire na fonte é independente da sua massa e depende apenas da sua carga e do potencial de aceleração.

(c) O componente translacional da energia cinética é função da massa do íon m e de sua velocidade v sendo expressa pela equação

$$EC = (1/2)mv^2 \text{ ou } v = (2\,EC/m)^{1/2}$$

Assim, se todos os íons adquirirem a mesma energia cinética, os íons com massas maiores deverão ter a menor velocidade.

Espectros por Impacto de Elétrons

Para se conseguir formar um número significativo de íons gasosos com velocidade reprodutível, é necessário que os elétrons que vêm do filamento sejam acelerados por um potencial maior do que 50 V. A pequena massa e alta energia cinética dos elétrons causam pouco aumento na energia translacional das moléculas atingidas. Em vez disso, as moléculas ficam em estados vibracional e rotacional altamente excitados. A relaxação que se segue ocorre através de uma extensa fragmentação, produzindo um grande número de íons positivos de várias massas menores (e ocasionalmente maiores) que a do íon molecular. Esses íons de massas menores são chamados de *íons secundários*. A Tabela 20-2 mostra algumas reações de fragmentação típicas que se seguem à formação de um íon precursores por impacto de elétrons a partir de uma molécula hipotética ABCD.

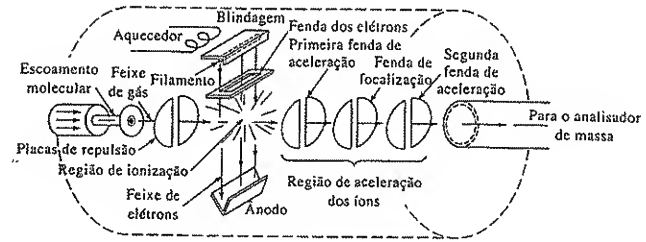


Figura 20-3 Fonte de íons por impacto de elétrons *(de R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill,* Spectrometric Identification of Organic Compounds, *5th. ed., p. 4. New York: Wiley, 1991; reproduzida com a permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

EXEMPLO 20-2

(a) Calcule a energia (em J/mol) que os elétrons adquirem ao serem acelerados por um potencial de 70 V. **(b)** Como essa energia se compara à queda de uma ligação química típica?

(a) A energia cinética EC de um elétron é igual ao produto da carga do elétron e pelo potencial V com que é acelerado. Multiplicando-se a energia cinética de um elétron pelo número de Avogadro N, temos a energia por mol:

$$EC = eVN$$
$$= (1,60 \times 10^{-19}\ C/e^-)(70\ V)N$$
$$= (1,12 \times 10^{-17}\ CV/e^-)(6,02 \times 10^{23}\ e^-/mol)$$
$$= 6,7 \times 10^6\ J/mol \text{ ou } 6,7 \times 10^3\ kJ/mol$$

(b) As energias de ligação típicas caem na faixa de 200 a 600 kJ/mol. Assim, um elétron que foi acelerado por 70 V, em geral, tem consideravelmente mais energia que a necessária para quebrar uma ligação química.

Os espectros de massa complexos que resultam da ionização por impacto de elétrons são úteis para a identificação de compostos. Por outro lado, em certos tipos de moléculas, a fragmentação é tão eficiente que nada sobra do íon molecular; uma informação de importância primordial para se determinar a massa molecular do analito é, portanto, perdida. A Figura 20-4 mostra espectros por impacto de elétrons típicos de duas moléculas orgânicas simples: cloreto de metileno e 1-pentanol. Observe que, em cada espectro, o pico base corresponde a um fragmento da molécula, que tem massa significantemente menor que a massa molecular do composto original. Para o cloreto de metileno, o pico base ocorre em massa 49, o que corresponde à perda de um átomo de Cl. Para o 1-pentanol, o pico base é encontrado em m/z igual a 44, que é o fragmento $CH_2CH_2OH^+$. Com maior freqüência, os picos base nos espectros por impacto de elétrons originam-se de fragmentos como estes, em vez do íon molecular.

Em cada caso, o pico do íon molecular aparece na massa correspondente à massa molecular do analito. Assim, os picos dos íons moleculares são observados em 84 para o cloreto de metileno e 88 para o 1-pentanol. O pico do íon molecular é, evidentemente, de importância primordial em determinações estruturais, porque sua massa fornece a massa

TABELA 20-2 Algumas Reações Típicas em uma Fonte de Íons por Impacto de Elétrons

Formação do íon molecular	
Fragmentação	$ABCD + e^- \rightarrow ABCD^{+\cdot} + 2e^-$ $ABCD^{+\cdot} \rightarrow A^+ + BCD^\cdot$ $\rightarrow A^\cdot + BCD^+ \rightarrow BC^+ + D^\cdot$ $\rightarrow CD^\cdot + AB^+ \rightarrow B^\cdot + A^+$ ou $\rightarrow A^\cdot + B^+$ $\rightarrow AB^\cdot + CD^+ \rightarrow D^\cdot + C^+$ ou $\rightarrow C^\cdot + D^+$
Rearranjo seguido de fragmentação	$ABCD^{+\cdot} \rightarrow ADBC^{+\cdot} \rightarrow BC^\cdot + AD^+$ ou $\rightarrow AD^\cdot + BC^+$
Colisão seguida por fragmentação	$ABCD^{+\cdot} + ABCD \rightarrow (ABCD)^{+2\cdot} \rightarrow BCD^+ + ABCDA^\cdot$

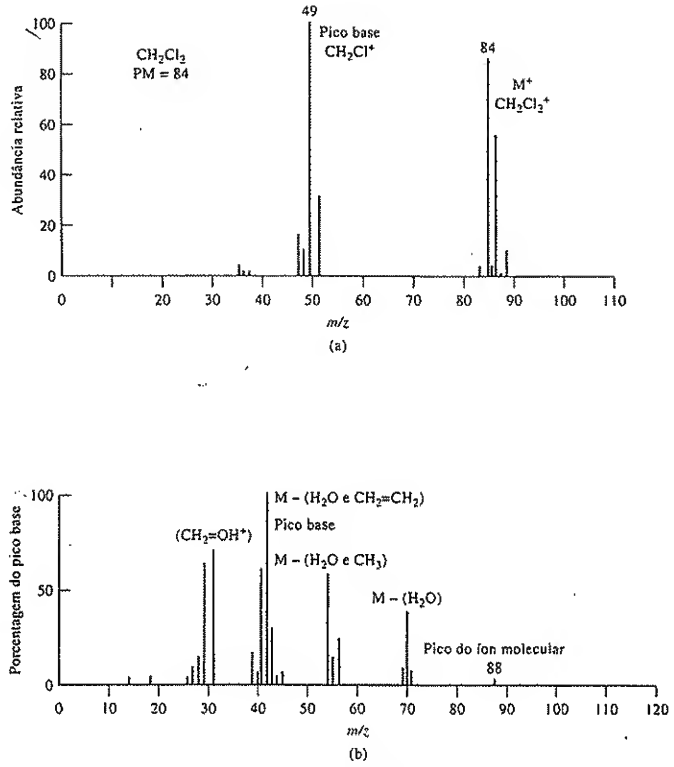


Figura 20-4 Espectros de massa por impacto de elétrons de (a) cloreto de metileno e (b) 1-pentanol.

molecular da substância desconhecida. Infelizmente, nem sempre é possível identificar o pico molecular. De fato, com ionização por impacto de elétrons, certas moléculas não produzem um pico do íon molecular (ver Figura 20-2a).

Picos Isotópicos

É interessante notar que, nos espectros mostrados nas Figura 20-1 e 20-4a, há picos que aparecem em massas maiores que a do íon molecular. Esses picos são atribuídos a íons com a mesma fórmula química, mas composições isotópicas diferentes. Por exemplo, para o cloreto de metileno, as espécies isotópicas mais importantes são $^{12}C^1H_2{}^{35}Cl_2$ (m = 84), $^{13}C^1H_2{}^{35}Cl_2$ (m = 85), $^{12}C^1H_2{}^{35}Cl^{37}Cl$ (m = 86), $^{13}C^1H_2{}^{35}Cl^{37}Cl$ (m = 87) e $^{12}C^1H_2{}^{37}Cl_2$ (m = 88). Picos para cada uma dessas espécies podem ser vistos na Figura 20-4a. O tamanho dos vários picos depende da abundância relativa natural dos isótopos. A Tabela 20-3 lista os isótopos mais comuns de átomos que ocorrem freqüentemente em compostos orgânicos. Note que flúor, fósforo, iodo e sódio ocorrem como isótopos únicos.

O pequeno pico de etilbenzeno em massa 107 na Figura 20-1 é devido à presença de ^{13}C em algumas das moléculas. As intensidades dos picos devido à incorporação de um ou mais átomos de ^{13}C em etilbenzeno podem ser previstas com boa precisão mas são tão pequenas a ponto de serem indetectáveis, devido à pequena probabilidade de haver mais de um átomo de ^{13}C em uma molécula pequena. Como será mostrado na Seção 20D-1, os picos isotópicos fornecem, às vezes, meios úteis para se determinar a fórmula de um composto.

Picos de Produtos de Colisão

Colisões íon-molécula, como as mostradas pela última equação na Tabela 20-2, podem produzir picos em massas maiores que a do íon molecular. Em pressões normais da amostra, no entanto, a única reação importante desse tipo é

TABELA 20-3 Abundância Natural de Isótopos de Alguns Elementos Comuns

Elemento[a]	Isótopo mais Abundante	Abundância de Outros Isótopos em Relação a 100 Partes do mais Abundante[b]	
Hidrogênio	^1H	^2H	0,015
Carbono	^{12}C	^{13}C	1,08
Nitrogênio	^{14}N	^{15}N	0,37
Oxigênio	^{16}O	^{17}O	0,04
		^{18}O	0,20
Enxofre	^{32}S	^{33}S	0,80
		^{34}S	4,40
Cloro	^{35}Cl	^{37}Cl	32,5
Bromo	^{79}Br	^{81}Br	98,0
Silício	^{28}Si	^{29}Si	5,1
		^{30}Si	3,4

[a] Flúor (^{19}F), fósforo (^{31}P), sódio (^{23}Na) e iodo (^{127}I) não têm outros isótopos de ocorrência natural.
[b] Os valores numéricos indicam o número médio de átomos isotópicos presentes para cada 100 átomos do isótopo mais abundante; assim, para cada 100 átomos de ^{12}C, há uma média de 1,08 átomos de ^{13}C.

aquela em que a colisão transfere um átomo de hidrogênio ao íon, para produzir um íon molecular protonado; resulta então um pico intensificado $(M + 1)^+$. Essa transferência é uma reação de segunda ordem e a quantidade do produto depende fortemente das concentrações dos reagentes. Conseqüentemente, a altura de um pico $(M + 1)^+$ devido a essa reação cresce muito mais rapidamente com a pressão do que as alturas dos outros picos; assim, a detecção dessa reação é comumente possível.

Vantagens e Desvantagens das Fontes de Íons por Impacto de Elétrons

As fontes de íons por impacto de elétrons são de uso conveniente e produzem correntes iônicas grandes, dando assim uma boa sensibilidade. A pronunciada fragmentação, e o conseqüente grande número de picos, é também uma vantagem porque freqüentemente isso torna possível a identificação não-ambígua de analitos. Essa fragmentação também pode ser uma desvantagem, no entanto, quando dela resulta o desaparecimento do pico do íon molecular, de modo que a massa molecular dos analitos não pode ser determinada. Outra limitação da fonte de íons por impacto de elétrons é a necessidade de se volatilizar a amostra, o que pode resultar na degradação térmica de alguns analitos antes que a ionização possa ocorrer. Os efeitos da decomposição térmica podem às vezes ser minimizados fazendo-se a volatilização em uma sonda aquecida que é colocada próxima da fenda de entrada do espectrômetro. Em baixas pressões na área da fonte, a volatilização ocorre a uma temperatura inferior. Mais ainda, menos tempo é permitido para que a decomposição térmica aconteça. Conforme mencionado anteriormente, as fontes de íons por impacto de elétrons são apenas aplicáveis a analitos que têm massas moleculares menores que cerca de 10^3 daltons.

20B-2 Fontes e Espectros de Ionização Química

A maioria dos espectrômetros de massa modernos são projetados de modo que a ionização por impacto de elétrons e a ionização química possam ser usadas de modo intercambiável. Na ionização química, átomos gasosos da amostra (a partir de uma entrada de amostra ou de uma sonda aquecida) são ionizados por colisão com íons produzidos por bombardeio eletrônico de um excesso de gás reagente. Normalmente, são usados íons positivos, mas a ionização química de íons negativos[3] é usada ocasionalmente com analitos que contêm átomos muito eletronegativos. A ionização química é provavelmente o segundo procedimento mais usado para se produzir íons para espectrometria de massa.[4]

Para se realizar experimentos de ionização química é necessário modificar a área de ionização com feixe de elétrons mostrada na Figura 20-3, adicionando mais capacidade de bombeamento de vácuo e reduzindo a largura da fenda para o analisador de massa. Essas medidas permitem que uma pressão de reagente de cerca de 1 torr seja mantida na região de ionização, enquanto mantém-se a pressão na região do sistema analisador abaixo de 10^{-5} torr. Com essas mudanças, um reagente gasoso é mantido na região de ionização em uma quantidade tal que a razão de concentração reagente/amostra é de 10^3 a 10^4. Devido a essa grande diferença de concentração, o feixe de elétrons reage quase que exclusivamente com as moléculas do reagente.

Um dos reagentes mais comuns é o metano, que reage com elétrons de alta energia para dar vários íons, como

[3] R. C. Dougherty. *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 625A.

[4] Para uma discussão mais detalhada sobre ionização química, veja B. Munson. *Anal. Chem.*, 1977, *49*, 772A; A. Harrison. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1983.

CH_4^+, CH_3^+ e CH_2^+. Os dois primeiros predominam e representam cerca de 90% dos produtos de reação. Esses íons reagem rapidamente com outras moléculas de metano como se segue:

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$$
$$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

Geralmente, colisões entre a molécula da amostra MH e CH_5^+ ou $C_2H_5^+$ são altamente reativas e envolvem transferência de próton ou de hidreto. Por exemplo,

$CH_5^+ + MH \rightarrow MH_2^+ + CH_4$ transferência de próton

$C_2H_5^+ + MH \rightarrow MH_2^+ + C_2H_4$ transferência de próton

$C_2H_5^+ + MH \rightarrow M^+ + C_2H_6$ transferência de hidreto

Observe que as reações de transferência de próton produzem o íon $(M + 1)^+$, enquanto que as transferências de hidreto produzem um íon com massa uma unidade menor que o analito, ou o íon $(M - 1)^+$. Com alguns compostos, um pico $(M + 29)^+$ também é produzido, por transferência de um íon $C_2H_5^+$ para o analito. Outros reagentes, incluindo propano, isobutano e amônia, também são usados para ionização química. Cada um produz um espectro diferente para determinado analito.

A Figura 20-2 mostra a diferença entre os espectros de ionização química e de impacto de elétrons para 1-decanol. O espectro por impacto de elétrons (Figura 20-2a) mostra evidência de fragmentação rápida e generalizada do íon molecular. Assim, nenhum pico detectável é observado acima da massa 112, a qual corresponde ao íon $C_8H_{17}^+$.

O pico base é representado pelo íon $C_3H_5^+$ em massa 41; outros picos para várias espécies C_3 estão agrupados em volta do pico base. Uma série semelhante de picos encontrados em 14, 28 e 42 unidades de massa acima, correspondem a íons com um, dois e três grupos CH_2 adicionais.

Em relação ao espectro por impacto de elétrons, o espectro de ionização química mostrado na Figura 20-2b é realmente simples, consistindo do pico $(M - 1)^+$, um pico base que corresponde a um íon molecular que perdeu um grupo OH e uma série de picos que diferem entre si por 14 unidades de massa. Do mesmo modo que no espectro por impacto de elétrons, esses picos se originam de íons formados por quebra de ligações carbono-carbono adjacentes. Como já mencionamos, os espectros de ionização química geralmente contêm picos bem-definidos $(M + 1)^+$ ou $(M - 1)^+$, que resultam da adição ou da perda de um próton na presença do íon reagente.

20B-3 Fontes de Ionização por Campo e Espectros[5]

Nas fontes de *ionização por campo*, os íons são formados sob a influência de um campo elétrico elevado (10^8 V/cm). Tais campos são produzidos pela aplicação de altas voltagens (10 a 20 kV) a emissores especialmente construídos, formados de numerosas pontas finas com diâmetros menores que 1 μm. O emissor freqüentemente tem a forma de um fio fino de tungstênio (≈10 μm de diâmetro) sobre o qual foram crescidos dendritos microscópicos ou microfibras de carbono, por pirólise de benzonitrila em um campo elétrico elevado. O resultado desse tratamento é o crescimento de centenas de minúsculas pontas de carbono projetando-se da superfície do fio (Figura 20-5).

Os emissores de ionização de campo são montados a cerca de 0,5 a 2 mm do cátodo, que freqüentemente também serve como fenda. A amostra gasosa saindo de um sistema de introdução é difundida para a área de campo elevado em torno das minúsculas pontas do ânodo. O campo elétrico está concentrado nas pontas dos emissores e a ionização ocorre por um mecanismo de tunelamento mecânico quântico, no qual elétrons do analito são extraídos pelas microfibras do ânodo. Pouca energia vibracional ou rotacional é fornecida ao analito; assim, ocorre pouca fragmentação.

A Figura 20-6 mostra espectros de ácido glutâmico obtidos por (a) ionização por impacto de elétrons e (b) ionização por campo. No espectro por impacto de elétrons, o íon precursores em 147 não é detectável. O pico observável de maior massa (massa 129) é devido à perda de água pelo pico molecular. O pico base em massa 84 provém da perda de água mais um grupo —COOH. Numerosos outros fragmentos são também encontrados em massas menores. Em contraste, o espectro de ionização por campo é relativamente simples, com um pico bem-distinto $(M + 1)^+$ em massa 148.

Uma limitação da ionização por campo é a sua sensibilidade, que é pelo menos uma ordem de grandeza menor que a das fontes de íons por impacto de elétrons; as correntes máximas estão na ordem de 10^{-11} A.

20B-4 Fontes de Dessorção[6]

Os métodos de ionização que já discutimos exigem que os agentes de ionização atuem sobre amostras gasosas. Tais métodos não são aplicáveis a amostras não-voláteis ou instáveis termicamente. Uma série de métodos de *ionização por dessorção* foi desenvolvida nas últimas duas décadas para se lidar com esse tipo de amostra (veja Tabela 20-1). Em conseqüência, espectros de massa de espécies bioquímicas termicamente delicadas e espécies com massas moleculares acima de 100 mil Da têm sido divulgados atualmente.

Os métodos de dessorção dispensam a volatilização seguida de ionização das moléculas gasosas do analito. Em vez disso, é introduzida energia sob várias formas na amostra sólida ou líquida de modo a causar a formação direta de íons gasosos. Como conseqüência, os espectros são altamente simplificados e, com freqüência, consistem apenas do íon molecular ou do íon molecular protonado. Na maioria dos casos, o mecanismo exato de como os íons são formados

[5] Para revisões sobre este tipo de fontes, veja R. P. Lattimer and H. R. Schulten, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1201A; T. Komori, T. Kawasaki, and H. R. Schulten, *Mass Spectrom. Rev.*, **1985**, *4*, 155.

[6] Para uma discussão geral sobre métodos de dessorção, veja K. L. Busch and R. G. Cooks, *Science*, **1982**, *218*, 247.

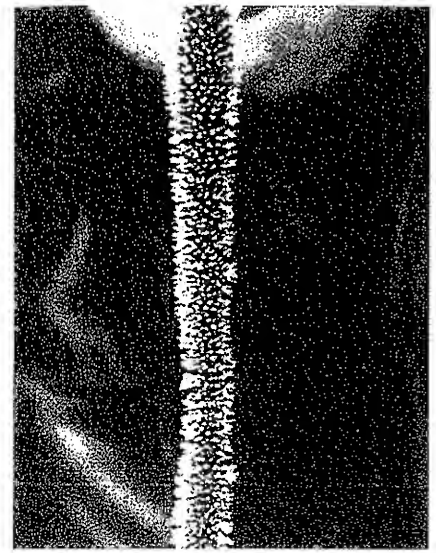


Figura 20-5 Fotomicrografia de uma microagulha de carbono emissora *(cortesia de R. P. Lattimer, BF Goodrich Research and Development Center)*

sem fragmentação não é conhecido. Descreveremos vários desses métodos nesta seção.

Fontes de Dessorção por Campo[7]

Na dessorção por campo, um emissor com muitas pontas semelhante ao descrito na Seção 20B-3 é usado. O eletrodo é montado em uma sonda que pode ser removida do compartimento de amostra e recoberto com uma solução da amostra. Depois que a sonda é reinserida no compartimento de amostra, a ionização ocorre novamente pela aplicação de um alto potencial a este eletrodo. Para algumas amostras, é necessário aquecer o emissor passando-se uma corrente pelo fio. Em conseqüência, pode ocorrer degradação térmica antes que a ionização se complete.

A Figura 20-6c é um espectro de dessorção por campo para o ácido glutâmico. Ele é ainda mais simples que o espectro de ionização por campo e consiste apenas do íon molecular protonado de massa 148 e um pico isotópico em massa 149.

[7] Para revisões sobre esse tipo de fonte, veja L. Prakai, *Field Desorption Mass Spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 1989; R. P. Lattimer and H. R. Schulten, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1201A; T. Kormori, T. Kawasaki, and H. R. Schulten, *Mass Spectrom. Rev.*, **1985**, *4*, 255.

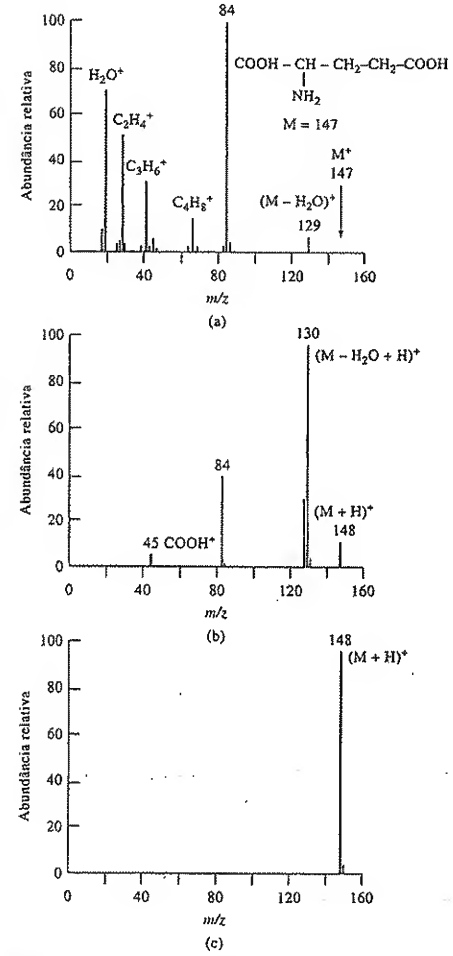


Figura 20-6 Espectros de massa para ácido glutâmico: (a) ionização por impacto de elétrons, (b) ionização por campo e (c) dessorção por campo *(de H. D. Beckey, A. Heindrich, and H. U. Winkler,* Int. J. Mass Spec. Ion Phys., **1970**, 3, *App. 11; com permissão)*

Dessorção/Ionização por Laser Auxiliada por Matriz

A espectrometria de dessorção/ionização por *laser* auxiliada por matriz (em inglês, MALDI – *matrix-assisted laser desorption/ionization*) é um método de ionização novo, que mostra grande potencial para se obter informação exata sobre massas moleculares de biopolímeros polares com massas na faixa de alguns milhares a várias centenas de milhares

de daltons. O método foi descrito pela primeira vez em 1988, quase simultaneamente, por dois grupos de pesquisa, um alemão e outro japonês.[8]

Na técnica desenvolvida pelo grupo alemão, uma solução água/álcool da amostra era misturada com um grande excesso de uma matriz de material absorvente de radiação, como um dos listados na Tabela 20-4. A solução resultante era evaporada na superfície de uma sonda metálica usada para a introdução da amostra no espectrômetro de massa. A mistura sólida era então exposta a um feixe de *laser* pulsado, o que causava a sublimação do analito e os íons eram levados a um espectrômetro de massa em que se mede o tempo de vôo.[9] A sincronização dos pulsos do *laser* era tal que o espectro inteiro podia ser registrado durante o período entre os pulsos. O espectro de massa mostrado na Figura 20-7 foi obtido desse modo. O analito era um anticorpo monoclonal de um camundongo, com massa molecular de aproximadamente 150 mil Da. O material da matriz era ácido nicotínico, que absorve intensamente em 266 nm, o comprimento de onda do *laser*. O analito mostrou pequena absorbância neste comprimento de onda. Note que o espectro é caracterizado por ruído de fundo muito pequeno e uma completa ausência de fragmentação do íon grande do analito. E, ainda, que íons com carga múltipla, tendo cargas +2 ou +3, também estão presentes, bem como picos de dois dímeros e um trímero.

O mecanismo do processo descrito no parágrafo anterior não é completamente compreendido, bem como não são todas as propriedades exigidas de um composto para ser uma matriz apropriada. Observações empíricas mostram que o composto matriz deve absorver fortemente a radiação do *laser* e deve ser suficientemente solúvel no solvente da amostra, de modo que ele possa estar presente em grande excesso na mistura sólida depositada na sonda (o analito não deve absorver a radiação do *laser* em quantidade significativa, porque irá ocorrer fragmentação, com a exclusão da formação do íon molecular). Foram encontrados apenas uns poucos compostos que são apropriados como matrizes para biopolímeros. Vários deles são apresentados na Tabela 20-4.

TABELA 20-4 Matrizes Mais Freqüentemente Usadas para MALDI, com os Comprimentos de Onda Utilizáveis*

Matriz	Comprimento de onda (nm)
Ácido nicotínico	266, 220-290
Derivados do ácido benzóico:	
Ácido 2,5-dihidroxibenzóico	266, 337, 355
Ácido vanílico	266
Ácido 2-aminobenzóico	266, 337, 355
Ácido pirazinacarboxílico	266
Ácido 3-aminopirazina-2-carboxílico	337
Derivados do ácido cinâmico:	
Ácido ferúlico	266, 377, 355
Ácido sinapínico	266, 337, 355
Ácido cafeico	266, 337, 355
Álcool 3-nitrobenzílico	266

*De M. Karas and U. Bahr, *Trends Anal. Chem.*, 1990, *9*, 322.

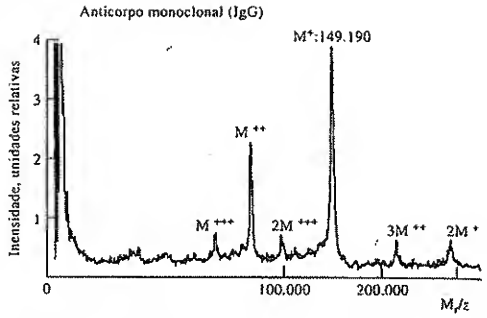


Figura 20-7 Espectro MALDI de uma matriz de ácido nicotínico irradiada com um feixe de *laser* de 266 nm *(de M. Karas and U. Bahr, Trends Anal. Chem.*, 1990, *9*, *323)*

Ionização por Eletronebulização[10]

A espectrometria de massa de ionização por eletronebulização (em inglês, ESI/MS – *electrospray ionization/mass spectrometry*), que foi descrita primeiramente em 1984, tornou-se hoje uma das técnicas mais importantes para se analisar biomoléculas, como polipeptídeos, proteínas e oligonucleotídeos, com massas moleculares de 100 mil Da ou mais.[11] Além disso, esse método está começando a encontrar aplicações na caracterização de espécies inorgânicas e polímeros sintéticos.[12]

A ionização por eletronebulização acontece à pressão e temperatura atmosféricas em um dispositivo como o mostrado na Figura 20-8. Uma solução da amostra é bombeada através de uma agulha capilar de aço inoxidável com vazão de alguns microlitros por minuto. A agulha é mantida em vários quilovolts com relação a um eletrodo cilíndrico que circunda a mesma. A nuvem resultante, carregada de finas gotículas, passa então por um capilar de dessolvatação, no qual ocorre a evaporação do solvente e a ligação da carga às moléculas do analito. À medida que as gotículas ficam menores em conseqüência da evaporação do solvente, suas densidades de carga se tornam maiores e ocorre a dessorção dos íons no gás ambiente.

Uma característica interessante e útil do processo de eletronebulização é que ocorre pouca fragmentação de biomoléculas grandes e termicamente frágeis. Adicionalmente, os íons formados têm carga múltipla, de modo que os valores de *m/z* são suficientemente pequenos para torná-los detectáveis com instrumentos quadripolares com intervalo de massa de 1.500 ou menos.[13] Essa importante propriedade é demostrada pelos espectros de massa de quatro proteínas de diferentes massas moleculares (M_r) mostrados na Figura 20-9. Nesses espectros, os picos adjacentes são de íons do analito que diferem por uma unidade de massa. Um aspecto notável dos espectros de proteínas, como os da figura, é que o estado de carga médio cresce de modo linear com a massa molecular. O estado de carga correspondente a cada pico pode ser determinado pela distribuição dos picos, tornando assim possível determinar-se a massa molecular de uma proteína a partir de espectros como os mostrados na Figura 20-9.[14]

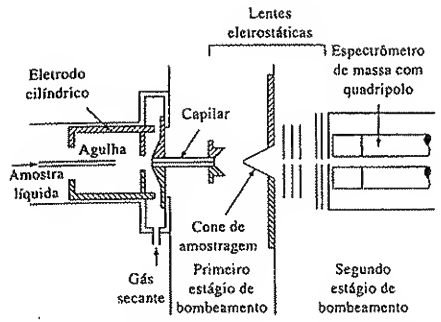


Figura 20-8 Dispositivo para ionização por eletronebulização *(de J. B. Fenn* et al., Science, 1989, 246, *65)*

Uma característica importante da ionização por eletronebulização é que ela é facilmente adaptável para introdução direta de amostras de colunas de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e eletroforese capilar. Essas aplicações estão descritas nos Capítulos 28 e 30.

Fontes de Bombardeio com Átomos Rápidos[15]

As fontes de bombardeio com átomos rápidos (em inglês, FAB – *fast atom bombardment*) assumiram um papel importante na produção de íons em estudos de espectrometria de massa de espécies polares e de altas massas moleculares. Com este tipo de fonte, amostras em estado condensado, freqüentemente em matriz de solução de glicerol, são ionizadas por bombardeio com *átomos* energéticos (vários keV) de xenônio ou argônio. Tanto íons positivos como negativos do analito são expulsos da superfície da amostra em um processo de dessorção. Esse tratamento causa um rápido aquecimento da amostra, o que reduz a fragmentação. A matriz líquida ajuda a reduzir a energia reticular, que precisa ser superada para se dessorver um íon de uma fase condensada, e fornece um meio de sanar o dano produzido pelo bombardeio.

Um feixe de átomos rápidos é obtido passando-se íons argônio ou xenônio acelerados, produzidos por uma fonte ou canhão de íons, por uma câmara contendo átomos de argônio ou xenônio a uma pressão de cerca de 10^{-5} torr. Os íons de alta velocidade sofrem uma reação de troca eletrônica ressonante com os átomos, sem perda substancial de energia translacional. Assim, é formado um feixe de *átomos* energéticos. Os íons de baixa energia formados nessa troca são facilmente removidos por um defletor eletrostático. Canhões de átomos rápidos estão, hoje em dia, disponíveis em fontes comerciais e grande parte dos espectrômetros mais antigos pode ser adaptada ao seu uso. Espectrômetros mais novos oferecem acessórios que permitem esse tipo de ionização de amostra.

O bombardeio com átomos rápidos de compostos orgânicos ou bioquímicos normalmente produz quantidades significativas de íons moleculares (bem como de fragmentos), mesmo para amostras de massas moleculares altas e termicamente instáveis. Por exemplo, com bombardeio de átomos rápidos, foram determinadas massas moleculares acima de 10 mil e tem sido obtida informação estrutural detalhada para compostos com massas moleculares da ordem de 3 mil.

Outros Métodos de Dessorção

Um exame da Tabela 20-1 mostra que vários outros métodos de dessorção estão disponíveis. Geralmente, eles produzem espectros com características semelhantes aos métodos de dessorção que já descrevemos.

[8] Veja M. Karas and F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 2299; K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshidda, and T. Yoshidda, *Rapid Commun. Mass Spectro.*, 1988, *2*, 151. Veja também F. Hillenkamp, M. Karas, and B. T. Chait, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 1193A.

[9] Instrumentos para MALDI estão agora disponíveis comercialmente. Veja D. Noble, Anal. Chem., 1995, *67*, 497A.

[10] R. D. Smith, J. A. Loo, C. G. Edmonds, C. J. Baringa, and H. R. Udseth, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 882; J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, and C. M. Whitehouse, *Science*, 1989, *246*, 64; P. Kebarle and L. Tang, *Anal. Chem.*, 1993, *65*, 972A; S. A. Hofstadler, R. Bakhtiar, and R. D. Smith, *J. Chem. Educ.*, 1996, *73*, A82.

[11] R. Bakhtiar, S. A. Hofstadler, and R. D. Smith, *J. Chem. Educ.*, 1996, *73*, A118.

[12] C. E. C. A. Hop and R. Bakhtiar, *J. Chem. Educ.*, 1996, *73*, A162.

[13] Para espectrômetros comerciais especialmente projetados para a espectrometria de massa por eletronebulização, veja L. Voress, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 481A.

[14] Veja H. Drossman *et al.*, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 900.

[15] Veja K. L. Rinehart Jr., *Science*, 1982, *218*, 254; M. Barber, R. S. Bordoli, G. J. Elliott, R. D. Sedgwick, and A. N. Taylor, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 645A; K. Biemann, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1288A.

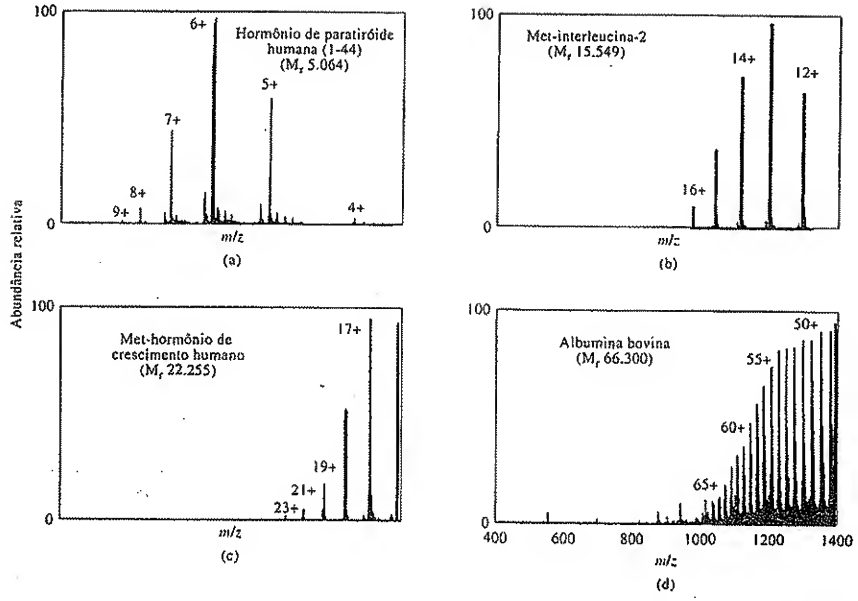


Figura 20-9 Espectros típicos de eletronebulização de proteínas e peptídeos. Os números acima dos picos representam a carga molecular associada a cada pico *(de R. D. Smith* et al., Anal. Chem., *1990*, 62, *887)*

20C ESPECTRÔMETROS DE MASSA

Vários tipos de instrumentos são usados atualmente para medidas de espectrometria de massa molecular. Dois deles, o espectrômetro quadripolar e o espectrômetro de tempo de vôo, já foram descritos com algum detalhadamento nas Seções 11B-2 e 11B-3. Nesta seção, consideraremos outros tipos comuns de espectrômetros de massa.

20C-1 Descrição Geral de Componentes dos Instrumentos

O diagrama de blocos da Figura 20-10 mostra os principais componentes dos espectrômetros de massa. O propósito do sistema de introdução é introduzir uma quantidade muito pequena de amostra (um micromol ou menos) no espectrômetro de massa, no qual os seus componentes são convertidos em íons gasosos. Freqüentemente o sistema de entrada inclui um meio para se volatilizar amostras líquidas ou sólidas.

As fontes de íons de espectrômetros de massa, que foram discutidas na seção anterior, convertem os componentes de uma amostra em íons. Em muitos casos, o sistema de introdução e a fonte de íons são combinados em um único componente. Em ambos os casos, o resultado é um feixe de íons positivos ou negativos (mais comumente positivos) que são então acelerados para dentro do analisador de massa.

A função do analisador de massa é análoga à da rede de difração em um espectrômetro óptico. No primeiro caso, no entanto, a dispersão está baseada nas razões massa/carga dos íons do analito, em vez de no comprimento de onda dos fótons. Os espectrômetros de massa classificam-se em várias categorias, dependendo da natureza do analisador de massa.

Do mesmo modo que um espectrômetro óptico, um espectrômetro de massa tem um transdutor (para íons) que converte o feixe de íons em um sinal elétrico que pode, então, ser processado, armazenado na memória de um computador e apresentado ou registrado de várias maneiras. As características de vários tipos de transdutores foram descritas na Seção 11B-1.

Uma característica marcante dos espectrômetros de massa, que não é compartilhada pelos instrumentos ópticos, é a necessidade de um sistema de vácuo elaborado para criar baixas pressões (10^{-4} a 10^{-8} torr) em todos os componentes do espectrômetro, exceto no processador de sinal e no dispositivo de saída. A necessidade de alto vácuo surge porque as partículas carregadas, incluindo elétrons, interagem com componentes da atmosfera e, em conseqüência, são aniquiladas.

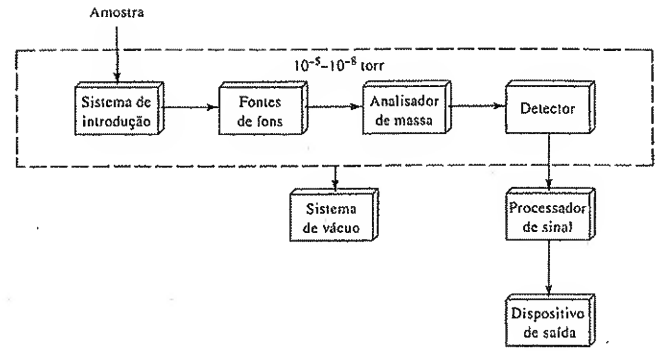


Figura 20-10 Componentes de um espectrômetro de massa.

Nas seções que se seguem, descreveremos primeiramente os sistemas de introdução que são comuns a todos os tipos de espectrômetros de massa. Definiremos, então, a *resolução*, que descreve a capacidade de um espectrômetro de massa de distinguir íons de diferentes massas. Finalmente, vários tipos de analisadores de massa que conduzem a tipos diferentes de espectrômetros de massa são descritos.

20C-2 Sistemas de Introdução de Amostra

O propósito do sistema de introdução é permitir a introdução de uma amostra representativa na fonte de íons com perda mínima de vácuo. A maioria dos espectrômetros de massa modernos é equipada com vários tipos de entradas para servir a vários tipos de amostras; estes incluem entradas de bateladas, sondas diretas, entradas cromatográficas e entradas para eletroforese capilar.

Sistemas de Entrada de Batelada

O sistema de entrada clássico (e mais simples) é a entrada de batelada, na qual a amostra é volatilizada externamente e, em seguida, escoa para dentro da região de ionização evacuada. A Figura 20-11a é um esquema de um sistema típico que é aplicável a amostras gasosas e líquidas com pontos de ebulição abaixo de 500°C. Para amostras gasosas, um volume pequeno conhecido de um gás é capturado entre as duas válvulas na região de medida e é então expandido no reservatório. Para líquidos, uma pequena quantidade da amostra é introduzida em um reservatório, normalmente com uma seringa de microlitros. Em ambos os casos, o sistema de vácuo é usado para se conseguir uma pressão de amostra de 10^{-4} a 10^{-5} torr. Para amostras com pontos de ebulição acima de 150°C, o reservatório e a tubulação precisam ser mantidos a uma temperatura elevada por meio de um forno e fitas de aquecimento. A temperatura máxima do forno é cerca de 350°C. Este máximo limita o sistema a líquidos com pontos de ebulição abaixo de 500°C. A amostra, que agora está na fase gasosa, escoa para dentro da região de ionização do espectrômetro através de um diafragma de metal ou vidro contendo um ou mais furos minúsculos. Geralmente, o sistema de introdução é recoberto internamente com vidro para evitar a perda de analitos polares por adsorção.

Introdução com Sonda Direta

Sólidos e líquidos não-voláteis podem ser introduzidos na região de ionização por meio de um suporte de amostra, ou sonda, que é inserida por uma porta de vácuo (ver Figura 20-11b). O sistema da porta é projetado para limitar o volume de ar que precisa ser bombeado do sistema após a inserção da sonda na região de ionização. Também são usadas sondas quando a quantidade da amostra é limitada, porque muito menos amostra é desperdiçada em comparação com o sistema de batelada. Assim, espectros de massa podem freqüentemente ser obtidos com até alguns nanogramas de amostra.

Em uma sonda, a amostra geralmente é mantida na superfície de um tubo capilar de vidro ou alumínio, um fio fino ou um pequeno copo. A sonda é posicionada a poucos milímetros da fonte de ionização e da fenda que leva ao espectrômetro. Normalmente, existe a possibilidade tanto de se aquecer como resfriar a amostra na sonda.

As baixas pressões na região de ionização e a proximidade da amostra da fonte de ionização tornam possível a obtenção de espectros de compostos termicamente instáveis antes que haja tempo de ocorrer decomposição. Baixas pressões também levam a elevadas concentrações de compostos relativamente não-voláteis na região de ionização. Assim, a sonda permite o estudo de materiais não-voláteis, tais como carboidratos, esteróides, espécies organometálicas e polímeros de baixa massa molecular. A exigência principal para a amostra é que se atinja no mínimo 10^{-8} torr antes que a decomposição comece.

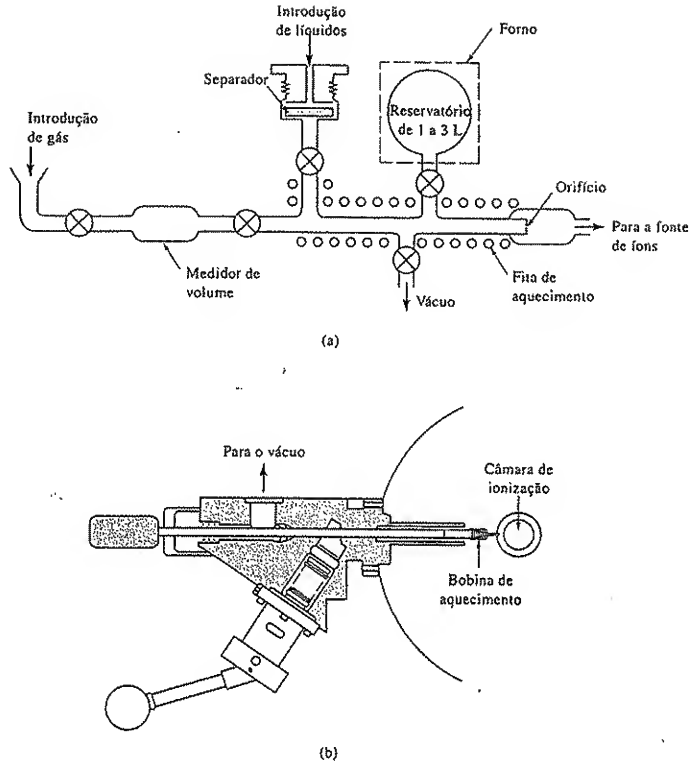


Figura 20-11 Esquema de (a) um sistema de introdução de amostra externa – observe que as várias peças não estão em escala – e (b) uma sonda de amostra para inserir uma amostra diretamente dentro da fonte de íons *(de G. A. Eadon, in* Treatise on Analytical Chemistry, *2nd ed., J. D. Winefordner, M. M. Bursey, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I. Vol. 11, p. 9. New York: Wiley, 1989; reproduzido com a permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

Sistemas de Introdução para Cromatografia e Eletroforese Capilar

Os espectrômetros de massa comumente têm uma interface para sistemas cromatográficos de gás ou líquido ou colunas de eletroforese capilar para permitir a separação e a determinação de componentes de misturas complexas. O acoplamento de uma coluna cromatográfica ou eletroforética a um espectrômetro de massa requer o uso de sistemas de introdução especializados, alguns dos quais são descritos nas Seções 27D-3, 28C-6 e 30B-4.

20C-3 Analisadores de Massa

Vários dispositivos estão disponíveis para separar íons com razões massa/carga diferentes. Idealmente, o analisador de massa deveria ser capaz de distinguir diferenças de massa minúsculas. Além disso, deveria permitir a passagem de um número de íons grande o suficiente para se ter correntes iônicas facilmente mensuráveis. Do mesmo modo que em um monocromador óptico, essas duas propriedades não são inteiramente compatíveis e dependem sempre de ajustes no projeto do analisador.

Resolução dos Espectrômetros de Massa

A capacidade de um espectrômetro de massa em diferenciar massas é normalmente designada em termos da sua *resolução*, R, que é definida como

$$R = m/\Delta m \qquad (20\text{-}3)$$

onde Δm é a diferença de massa entre dois picos adjacentes que conseguem ser separados (resolvidos) e m é a massa nominal do primeiro pico (a massa média de dois picos é às vezes usada). Considera-se que dois picos estão resolvidos se a altura do vale entre eles é menor que uma fração determinada das suas alturas (freqüentemente 10%). Assim, um espectrômetro com resolução de 4.000 resolveria picos que aparecem em m/z 400,0 e 400,1 (ou 40,00 e 40,01).

A resolução exigida em um espectrômetro de massa depende muito da sua aplicação. Por exemplo, a discriminação entre íons de mesma massa nominal, como $C_2H_4^+$, CH_2N^+, N_2^+ e CO^+ (todos com massa nominal de 28 Da, mas com massas exatas 28,0313, 28,0187, 28,0061 e 27,9949 Da, respectivamente), requer um instrumento com uma resolução de vários milhares. Por outro lado, íons de massa molecular pequena diferindo por uma unidade de massa ou mais, como NH_3^+ ($m = 17$) e CH_4^+ ($m = 16$), por exemplo, podem ser distinguidos com um instrumento tendo resolução menor que 50. Espectrômetros comerciais disponíveis têm resoluções de aproximadamente 500 a 500 mil.

EXEMPLO 20-3

Que resolução é necessária para separar os dois primeiros íons mencionados no parágrafo anterior? Aqui,

$$\Delta m = 28{,}0313 - 28{,}0187 = 0{,}0126$$

Substituindo na Equação 20-1, temos

$$R = m/\Delta m = 28{,}025/0{,}0126 = 2{,}22 \times 10^3$$

onde 28,025 é a massa média das duas espécies.

Analisadores com Setor Magnético

Os analisadores com setor magnético usam um ímã permanente ou um eletroímã para fazer com que o feixe de íons proveniente da fonte tenha uma trajetória circular, mais comumente de 180, 90 ou 60 graus. A Figura 20-12 mostra um instrumento de setor de 90 graus, no qual íons formados por impacto de elétrons são acelerados pela fenda B no tubo metálico do analisador, que é mantido a uma pressão interna de cerca de 10^{-7} torr. Íons de massas diferentes podem ser varridos pela fenda de saída variando a intensidade do campo do ímã ou o potencial de aceleração entre as fendas A e B. Os íons que passam pela fenda de saída incidem em um eletrodo coletor, causando uma corrente iônica que é amplificada e registrada.

A energia translacional ou cinética EC de um íon de massa m e carga z ao sair pela fenda B é dada por

$$\text{EC} = zeV = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (20\text{-}4)$$

onde V é a diferença de potencial entre A e B, v é a velocidade do íon após a aceleração e e é a carga do elétron ($e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C). Note que supomos que todos os íons com a mesma carga z tenham a mesma energia cinética após a aceleração, independentemente das suas massas. Essa suposição é apenas parcialmente verdadeira, porque antes da aceleração os íons possuem uma distribuição estatística de velocidades (módulos e direções) que irá se refletir em uma distribuição semelhante para o íon acelerado. As limitações dessa suposição são discutidas na próxima seção, nos instrumentos de dupla focalização. Como todos os íons que saem pela fenda têm aproximadamente a mesma energia cinética, os íons mais pesados irão percorrer o setor magnético com velocidades menores.

A trajetória descrita por íons de massa e carga dados no setor representa um equilíbrio entre duas forças que agem sobre eles. A força magnética F_M é dada pela relação

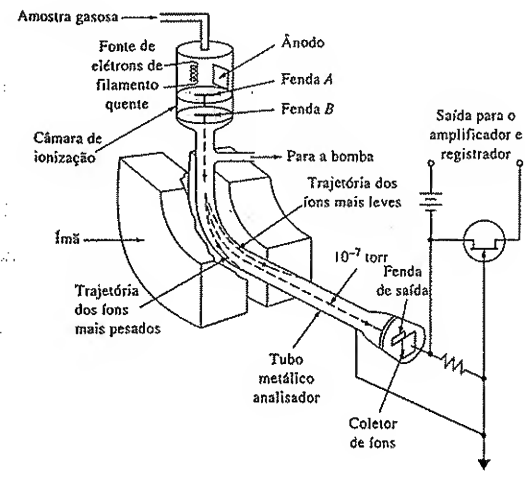


Figura 20-12 Esquema de um espectrômetro de setor magnético.

$$F_M = Bzev \qquad (20\text{-}5)$$

onde B é a intensidade do campo magnético. A força centrípeta de equilíbrio F_c é dada por

$$F_c = \frac{mv^2}{r} \qquad (20\text{-}6)$$

onde r é o raio de curvatura do setor magnético. Para que um íon atravesse o caminho circular para o coletor, F_M e F_c precisam ser iguais. Assim, igualando as Equações 20-5 e 20-6 temos

$$Bzev = \frac{mv^2}{r} \qquad (20\text{-}7)$$

que pode ser rearranjada para

$$v = \frac{Bzer}{m} \qquad (20\text{-}8)$$

Substituindo a Equação 20-8 em 20-4 temos, após rearranjar,

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2r^2e}{2V} \qquad (20\text{-}9)$$

A Equação 20-9 mostra que os espectros de massa podem ser coletados variando uma dessas variáveis (B, V ou r), mantendo as outras duas constantes. A maioria dos espectrômetros de massa de setor modernos tem um eletroímã no qual os íons são selecionados mantendo-se V e r constantes, enquanto se varia a corrente do ímã e, portanto, B. Em espectrômetros de setor que usam registro fotográfico, B e V são constantes e r é variável (veja Figura 11-9).

EXEMPLO 20-4

Que potencial de aceleração será necessário para dirigir uma molécula de água com uma carga para a fenda de saída de um espectrômetro de massa magnético, se o ímã tiver intensidade de campo de 0,240 T (tesla) e o raio de curvatura do íon no campo magnético for 12,7 cm?

Primeiramente, convertemos todas as variáveis em unidades do sistema internacional (SI). Assim,

$$\text{carga por íon } ez = 1{,}60\times10^{-19}\ \text{C}\times 1$$

$$\text{raio } r = 0{,}127\ \text{m}$$

$$\text{massa } m = \frac{18{,}02\ \text{g}\ H_2O^+/\text{mol}}{6{,}02\times10^{23}\ H_2O^+/\text{mol}}\times10^{-3}\ \frac{\text{kg}}{\text{g}}$$

$$= 2{,}99\times10^{-26}\ \text{kg}\ H_2O^+$$

$$\text{campo magnético } B = 0{,}240\ \text{T} = 0{,}240\ \text{W/m}^2$$

Substituímos, então, na Equação 20-9 e obtemos o potencial de aceleração V:

$$V = \frac{B^2r^2ez}{2m}$$

$$= \frac{[0{,}240\ \text{W/m}^2]^2\,[0{,}127\ \text{m}]^2\,[1{,}60\times10^{-19}\ \text{C}]}{2\times2{,}99\times10^{-26}\ \text{kg}}$$

$$= 2{,}49\times10^3\ \frac{\text{W}^2\text{C}}{\text{m}^2\text{kg}} = 2{,}49\times10^3\ \text{V}$$

Não é óbvio que $W^2C/(m^2\,kg)$ e volts sejam equivalentes, mas são.

Instrumentos de Dupla Focalização

Os instrumentos de setor magnético discutidos na seção anterior são, às vezes, chamados de espectrômetros de *focalização única*. Essa terminologia é usada porque uma série de íons que saem da fonte com a mesma razão massa/carga mas com distribuições ligeiramente divergentes será afetada pelo campo magnético de modo a ocasionar uma distribuição direcional convergente quando os íons deixam o campo. A capacidade do campo magnético de conduzir íons com orientações de direção diferentes a um foco significa que a distribuição de energias translacionais dos íons que saem da fonte é o fator mais importante responsável pela limitação da resolução dos instrumentos de setor magnético ($R \leq 2.000$).

A distribuição de energia translacional dos íons que saem de uma fonte provém da distribuição de Boltzmann de energias de moléculas a partir das quais os íons são formados e de não-homogeneidades de campos dentro da fonte. A dispersão de energias cinéticas provoca um alargamento do feixe que chega ao transdutor e, portanto, uma perda de resolução. Para se medir massas atômicas e moleculares com precisão de partes por milhão é necessário projetar instrumentos que corrijam tanto a distribuição direcional como a distribuição de energia dos íons que saem da fonte. O termo *dupla focalização* é aplicado a espectrômetros de massa nos quais as aberrações direcionais e as aberrações de energia de uma população de íons são minimizadas simultaneamente. A dupla focalização é normalmente conseguida pelo uso de combinações cuidadosamente selecionadas de campos eletrostáticos e magnéticos. No instrumento de dupla focalização mostrado esquematicamente na Figura 20-13, o feixe de íons passa primeiramente por um analisador eletrostático (em inglês, ESA – *electrostatic analyzer*) consistindo de duas placas metálicas com curvaturas suaves, entre as quais um potencial cc é aplicado. Esse potencial tem o efeito de limitar a energia cinética dos íons que chegam ao setor magnético a uma faixa estreita. Íons com energias maiores que a média atingem o lado superior da fenda do ESA e descarregam-se para terra. Íons com energias menores que a média atingem o lado inferior do ESA e são então removidos.

A focalização direcional no setor magnético ocorre ao longo do plano focal designado por d na Figura 20-13 e a focalização de energia ocorre no plano e. Assim, íons de uma única razão m/z são duplamente focalizados na interseção de d e e para um potencial de aceleração e intensidade de campo magnético dados. Assim, a fenda do detector é posicionada nessa localização do duplo foco.

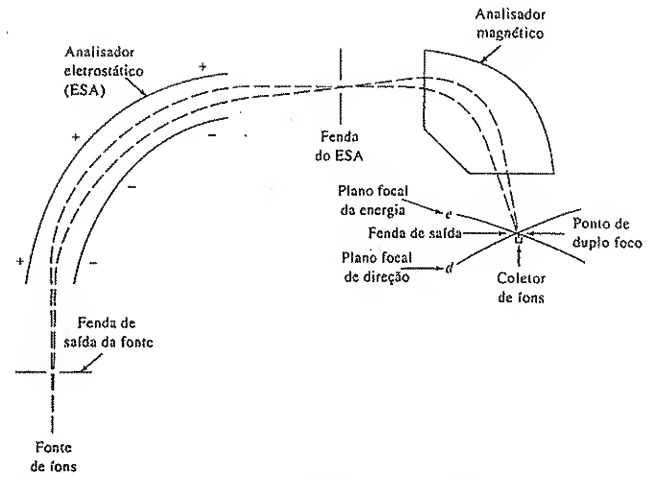


Figura 20-13 Projeto Nier-Johnson de um espectrômetro de massa de dupla focalização.

Uma grande variedade de espectrômetros de massa de dupla focalização está disponível comercialmente. Os mais sofisticados são capazes de resoluções da ordem de 10^5. Instrumentos mais compactos de dupla focalização podem também ser comprados (por muito menos dinheiro). Um instrumento típico desse tipo tem um setor magnético de seis polegadas e um defletor magnético de 90 graus e de quatro polegadas. Resoluções de 2.500 são comuns nesses instrumentos. Freqüentemente, eles são usados como sistemas de detecção para colunas cromatográficas.

O espectrômetro mostrado na Figura 20-13 está baseado no assim chamado projeto *Nier-Johnson*. Outro projeto de dupla focalização, que usa a geometria de *Mattauch-Herzog*, é mostrado na Figura 11-9. A geometria desse tipo de instrumento é única com respeito à coincidência dos planos focais de energia e direção; por essa razão, o projeto Mattauch-Herzog freqüentemente usa uma placa fotográfica para registrar o espectro. A placa fotográfica é posicionada ao longo do plano focal, no qual todos os íons estão em foco independentemente de suas razões massa/carga.

Espectrômetros de Massa com Quadripolos

Os espectrômetros de massa quadripolares são normalmente menos caros e mais robustos que seus análogos com setor magnético. Eles são, em geral, consideravelmente mais compactos que os instrumentos de setor magnético e são normalmente encontrados nos espectrômetros de massa comerciais de bancada. Eles ainda oferecem a vantagem de tempos de varredura curtos (isto é, < 100 ms), o que é particularmente útil para varreduras em tempo real de picos cromatográficos. Os analisadores quadripolares são os analisadores de massa mais comuns em uso atualmente. Uma discussão detalhada sobre os espectrômetros de massa quadripolares é encontrada na Seção 11B-2.

Analisadores de Massa através de Medidas de Tempo de Vôo

Conforme mostrado na Seção 11B-3, em instrumentos de tempo de vôo (em inglês, TOF – *time-of-flight*), íons positivos são produzidos periodicamente por bombardeio da amostra com pulsos breves de elétrons, íons secundários ou fótons gerados por *lasers*. Os íons produzidos deste modo são então acelerados em um tubo de deriva de trajetória livre por um pulso de campo elétrico de 10^3 a 10^4 V (ver Figura 20-14). A separação dos íons por massa ocorre durante o trânsito dos íons ao detector localizado no fim do tubo. Como todos os íons que entram no tubo têm a mesma energia cinética, as suas velocidades no tubo variam inversamente com as suas massas (Equação 20-4), com as partículas mais leves chegando ao detector antes das mais pesadas. Tempos de vôo típicos vão de 1 a 30 μs.

Os instrumentos de tempo de vôo oferecem uma série de vantagens sobre outros tipos de espectrômetros de massa, incluindo simplicidade, robustez, facilidade de acesso à fonte de íons e intervalo de massas realmente ilimitado; no entanto, possuem baixa resolução e sensibilidade. Vários fabricantes oferecem hoje instrumentos de tempo de vôo, mas estes são usados menos amplamente que os espectrômetros de massa de setor magnético e quadripolares.

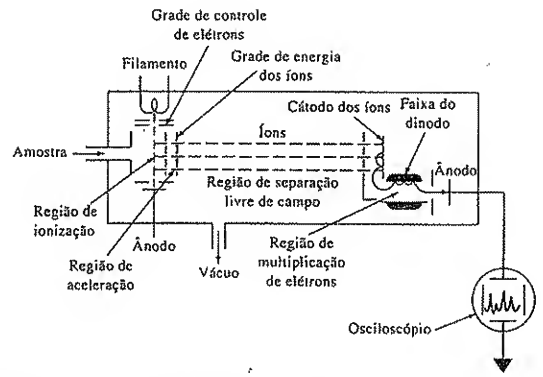


Figura 20-14 Esquema de um espectrômetro de massa de tempo de vôo.

Sistemas de Aprisionamento de Íons

Um sistema de aprisionamento de íons é um dispositivo no qual ânions ou cátions gasosos podem ser formados e confinados por períodos longos por campos elétricos e/ou magnéticos. Vários tipos de sistemas de aprisionamento de íons foram desenvolvidos[16] e dois são usados atualmente em espectrômetros de massa comerciais. Um desses sistemas de aprisionamento é o de ressonância ciclotrônica de íons, discutido na Seção 20C-4. Nesta seção, discutiremos um tipo mais simples de sistema de aprisionamento de íons que foi inicialmente desenvolvido como detector para cromatografia gasosa (GC/MS), mas que agora é usado para se obter espectros de massa de uma série de analitos.

A Figura 20-15 é uma vista em corte de um sistema de aprisionamento de íons disponível comercialmente.[17] Ele consiste de um eletrodo central com formato de um anel toroidal e um par de eletrodos circulares convexos. Uma tensão de radiofreqüência variável é aplicada ao anel, enquanto os eletrodos convexos são aterrados. Íons com uma razão m/z apropriada circulam em uma órbita estável dentro da cavidade definida pelo anel. Quando a radiofreqüência é aumentada, órbitas de íons mais pesados tornam-se estáveis, enquanto as de íons mais leves se tornam desestabilizadas, provocando colisão dos mesmos com a parede do eletrodo anelar.

Para se operar esse dispositivo como um espectrômetro de massa, um pulso de íons do analito oriundos de uma fonte de íons por impacto de elétrons ou por ionização química é introduzido por meio de uma grade no eletrodo convexo superior. A tensão de radiofreqüência é então varrida e os íons aprisionados, à medida que ficam desestabilizados, deixam a cavidade do eletrodo em anel por aberturas no eletrodo convexo inferior. Os íons emitidos passam então a um transdutor.

Os espectrômetros de aprisionamento de íons são robustos, compactos e menos caros que os instrumentos de setor ou quadripolares. Uma versão comercial contemporânea desse dispositivo, ilustrada na Figura 27-15, é capaz de resolver íons que diferem em uma unidade de massa no intervalo de 500 a 1.000 Da.

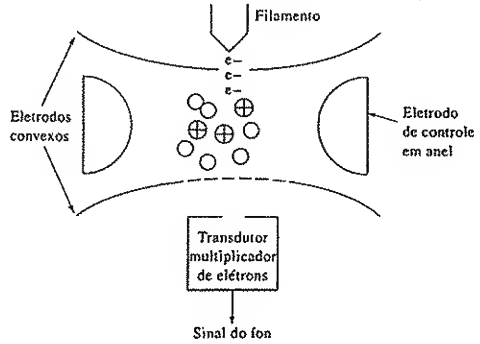


Figura 20-15 Espectrômetro de aprisionamento de íons *(adaptado de J. T. Watson,* Introduction to Mass Spectrometry, *p. 89. Philadelphia: Lippincott-Raven Press, 1997; com permissão)*

[16] Para uma discussão sobre os vários tipos de sistemas de aprisionamento de íons, veja J. Allison and R. M. Stepnowski, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 1072A; R. G. Cooks, S. A. McLuckey, and R. E. Kaiser, *Chem. & Eng. News*, 1991, March 25; S. A. McLuckey, G. J. Van Berkel, D. E. Goeringer, A. L. Gish, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 689A, 737A.

[17] Para uma descrição detalhada desse dispositivo, veja G. C. Stafford, P. E. Kelly, J. E. P. Syka, W. E. Reynolds, and J. F. J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1984, *60*, 85.

20C-4 Instrumentos com Transformada de Fourier[18]

Do mesmo modo que em instrumentos de infravermelho e ressonância magnética nuclear, os espectrômetros de massa com transformada de Fourier (FT) fornecem relações sinal-ruído melhores, velocidades maiores e sensibilidade e resolução melhores. Surgiram no mercado no começo dos anos 1980 e são agora oferecidos por vários fabricantes.

O coração de um instrumento com transformada de Fourier é um *sistema de aprisionamento de íons*, dentro do qual os íons podem circular em órbitas bem-definidas por longos períodos. Tais cavidades são construídas para se aproveitar do fenômeno de *ressonância ciclotrônica de íons* (em inglês, ICR – *ion cyclotron resonance*).

O Fenômeno de Ressonância Ciclotrônica de Íons[19]

Quando um íon gasoso se desloca ou é formado em um campo magnético intenso, o seu movimento torna-se circular em um plano perpendicular à direção do campo. A freqüência angular desse movimento é chamada *freqüência ciclotrônica*, ω_c. A Equação 20-8 pode ser rearranjada e resolvida para v/r, que é a freqüência ciclotrônica em radianos por segundo.

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{zeB}{m} \qquad (20\text{-}10)$$

Observe que, em um campo fixo, a freqüência ciclotrônica depende apenas do inverso do valor de m/z. Aumentos na velocidade do íon serão acompanhados por um aumento correspondente do raio de rotação do íon.

Um íon aprisionado em uma trajetória circular em um campo magnético é capaz de absorver energia de um campo elétrico ca, desde que a freqüência do campo coincida com a freqüência ciclotrônica. A energia absorvida aumenta, então, a velocidade do íon (e, portanto, o raio de sua órbita), sem perturbar ω_c. Esse efeito está ilustrado na Figura 20-16. Aqui, a trajetória original de um íon aprisionado em um campo magnético está representado pelo círculo contínuo interno. Uma breve aplicação de tensão ca cria um campo alternado entre as placas que interage com o íon, desde que a freqüência da fonte esteja próxima da freqüência ciclotrônica do íon. Nesta circunstância, a velocidade do íon cresce continuamente, do mesmo modo que o raio da sua trajetória (ver a linha tracejada). Quando o sinal elétrico ca é interrompido, o raio da órbita do íon fica novamente constante, como sugerido pelo círculo contínuo externo na figura.

Quando a região entre as placas na Figura 20-16 contém um conjunto de íons de mesma razão massa/carga, a aplicação do sinal ca com a freqüência ciclotrônica coloca todas as partículas em um movimento coerente, em fase com o campo. Íons de freqüências ciclotrônicas diferentes, isto é, com razões massa/carga diferentes, não são afetados pelo campo ca.

Medida do Sinal de ICR

O movimento coerente circular dos íons ressonantes cria a assim chamada *corrente imagem*, que pode ser observada convenientemente após o término do sinal de varredura de freqüência. Assim, se a chave na Figura 20-16 passar da posição 1 para a posição 2, observa-se uma corrente que decresce exponencialmente com o tempo. Essa corrente imagem é uma corrente capacitiva induzida pelo movimento circular de um conjunto de íons com as mesmas razões massa/carga. Por exemplo, se um conjunto de íons positivos se aproxima da placa superior na Figura 20-16, elétrons são atraídos do circuito ligado a essa placa, causando uma corrente momentânea. À medida que o conjunto de íons continua a girar na direção da outra placa, a direção do fluxo externo de elétrons se inverte. A magnitude da corrente alternada resultante depende do número de íons no conjunto. A freqüência da corrente é característica do valor massa/carga dos íons no conjunto. Essa corrente é usada nos espectrômetros de ressonância ciclotrônica de íons para se medir a concentração de íons que são postos em ressonância por aplicação de sinais de várias freqüências.

A corrente imagem induzida descrita decai em um período de alguns décimos de segundo a vários segundos, à medida que o caráter coerente do conjunto giratório de íons é perdido. Colisões entre íons são o mecanismo pelo qual os íons que giram coerentemente perdem energia e os íons re-

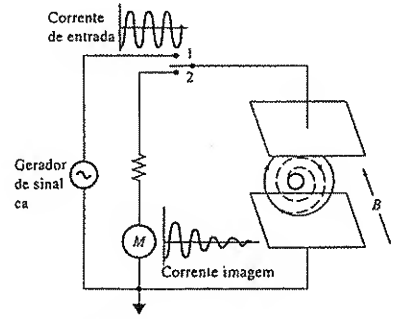


Figura 20-16 Trajetória de um íon em um campo magnético intenso. A linha contínua interna representa a trajetória circular original do íon. A linha tracejada mostra a trajetória espiral quando o interruptor é movido brevemente para a posição 1. A linha contínua externa é a nova trajetória circular quando o interruptor é aberto novamente.

[18] Para maiores detalhes sobre espectrometria de massa por transformada de Fourier, veja M. L. Gross and D. L. Rempel, *Science*, 1984, *226*, 261; A. G. Marshall and P. B. Grosshans, *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 215A; M. Johnson, *Spectroscopy*, 1987, *2*(2), 14 and 1987, *2*(3), 14; C. D. Hanson, E. L. Kerley, and D. H. Russell, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., J. D. Winefordner, M. M. Bursey, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 11, Chapter 2. New York: Wiley, 1989.

[19] Para uma discussão detalhada, veja T. A. Lehman and M. M. Bursey, *Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy*. New York: Wiley, 1976; M. L. Gross and C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, 1981, *43*, 65A.

tornam à condição de equilíbrio térmico. Esse decaimento da corrente imagem fornece um sinal no domínio do tempo que é similar ao sinal de FID encontrado em experimentos de FT-NMR (veja Seção 19A-3).

Espectrômetros com Transformada de Fourier

Os espectrômetros de massa com transformada de Fourier geralmente são equipados com uma *cela analisadora de aprisionamento de íons*, como a mostrada na Figura 20-17. Moléculas gasosas da amostra são ionizadas no centro da cela por elétrons acelerados a partir do filamento, e através da cela, para uma placa coletora. Uma tensão pulsada aplicada na grade serve como uma porta para ligar ou desligar o feixe de elétrons periodicamente. Os íons são mantidos na cela por um potencial de 1 a 5 V aplicado às placas de aprisionamento. Os íons são acelerados por um sinal de radiofreqüência aplicado à placa transmissora, como mostrado. A placa receptora está conectada a um pré-amplificador que amplifica a corrente imagem. Essa disposição para se confinar íons é altamente eficiente e tempos de armazenamento de até vários minutos têm sido observados. As dimensões da cela não são críticas, mas são normalmente de alguns centímetros de lado.

A base da medida com transformada de Fourier está ilustrada na Figura 20-18. Os íons são primeiramente gerados por um breve pulso do feixe de elétrons (não mostrado) e armazenados na cela de aprisionamento de íons. Após um breve atraso, os íons aprisionados são submetidos a um pulso curto de radiofreqüência que aumenta linearmente em freqüência durante a sua duração (a Figura 20-18a mostra um pulso de 5 ms, durante o qual a freqüência aumenta linearmente de 0,070 a 3,6 MHz). Quando a varredura de freqüência é interrompida, a corrente imagem, induzida pelos vários conjuntos de íons, é amplificada, digitalizada e guardada na memória. O sinal no domínio do tempo, mostrado na Figura 20-18b, é então transformado para produzir um sinal no domínio de freqüência que pode ser convertido em sinal no domínio de massa pela Equação 20-10. A Figura 20-19 ilustra a relação entre um espectro no domínio do tempo, seu análogo no domínio de freqüência e o espectro de massa resultante.

Os espectrômetros com transformada de Fourier são instrumentos caros (acima de US$ 400 mil). Um modelo comercial usa um ímã supercondutor com campo nominal de 1,9 tesla. A resolução na espectrometria de massa com transformada de Fourier está limitada mais pela precisão da medida da freqüência, do que pelas medidas de fendas ou campos. Como as medidas de freqüência podem ser feitas com grande precisão, é possível uma resolução extremamente elevada (mais de 10^6).

20C-5 Espectrômetros de Massa Computadorizados

Microcomputadores e microprocessadores são partes constituintes de espectrômetros de massa modernos.[20] Uma característica de um espectro de massa é a abundância de dados estruturais que ele fornece. Por exemplo, uma molécula com massa molecular 500 pode ser fragmentada por um feixe de elétrons em 100 ou mais íons diferentes, cada um dos quais produz um pico espectral discreto. Para uma determinação estrutural, as alturas e razões massa/carga de cada pico precisam ser determinadas, armazenadas e finalmente apresentadas. Como a quantidade de informação é muito grande, é essencial que a coleta e o processamento sejam rápidos; o computador é idealmente apropriado para essas tarefas. Mais ainda, para que os dados espectrais de massa sejam úteis, diversas variáveis instrumentais precisam ser cuidadosamente controladas ou monitoradas durante a coleta de dados. Computadores e microprocessadores são muito mais eficientes que um operador humano para fazer esses controles.

A Figura 20-20 apresenta um diagrama de blocos do sistema computadorizado de controle e coleta de dados de um espectrômetro de massa quadripolar. Essa figura mostra duas características que são encontradas em qualquer instrumento moderno. A primeira é um computador que serve como controlador geral do instrumento. O operador se comunica com o computador por um teclado, selecionando parâmetros e condições de operação através de um *software* de uso fácil e interativo. O computador também controla os programas responsáveis por manipulações e apresentações de dados. A segunda característica comum a quase todos os instrumentos é um conjunto de microprocessadores (freqüentemente até seis) que são responsáveis por aspectos específicos do controle do instrumento e/ou transmissão de informação entre o computador e o espectrômetro.

A interface entre um espectrômetro de massa e um computador normalmente tem facilidades para digitalização do sinal amplificado de corrente de íons mais outros sinais que são usados para controle das variáveis instrumentais. Exemplos destes últimos são: temperatura da fonte, tensão de aceleração, velocidade de varredura e intensidade de campo magnético ou tensões do quadripolo.

O sinal de corrente iônica digitalizado normalmente exige um processamento considerável antes de estar pronto para apresentação. Primeiramente, os picos precisam ser normalizados, um processo no qual a altura de cada pico em relação a um pico de referência é calculada. Mais freqüentemente o *pico base*, que é o maior pico em um espectro, serve como referência e a ele é dada arbitrariamente a altura de 100 (às vezes 1.000). O valor de *m/z* para cada pico também precisa ser determinado. Essa tarefa freqüentemente está baseada no tempo de aparecimento do pico e na velocidade de varredura. Os dados são coletados como intensidade *versus* tempo durante uma varredura cuidadosamente controlada dos campos elétrico e/ou magnético. A conversão de tempo para *m/z* requer uma calibração periódica cuidadosa; para esse propósito, perfluorotri-*n*-butilamina (PFTBA) ou perfluoroquerosene são freqüentemente usados como padrões. Para trabalho em alta resolução, o padrão pode ser introduzido com a amostra. O computador está programado para reconhecer e usar os picos do padrão como referências para atribuições de massa. Em instrumentos de baixa resolução, a calibração precisa ser feita separa-

[20] Para uma discussão detalhada sobre espectrometria de massa computadorizada, veja J. R. Chapman, *Computers in Mass Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

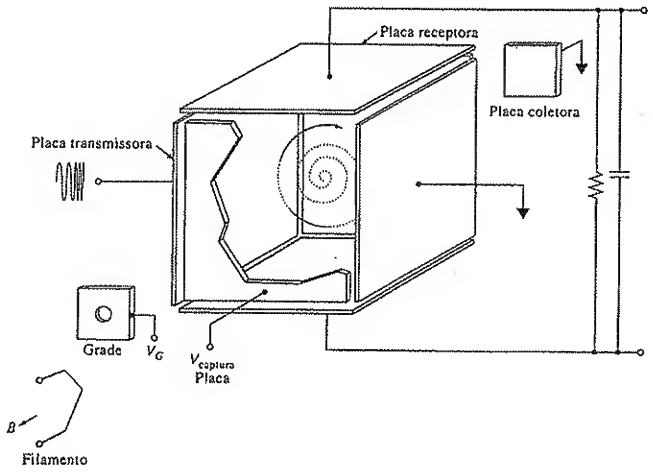


Figura 20-17 Uma cela analisadora de aprisionamento de íons *(reproduzido de E. B. Ledford Jr., R. L. White, S. Ghaderi, and C. L. Wilkins,* Anal. Chem., 1980, 52, *1091. Copyright 1980 American Chemical Society)*

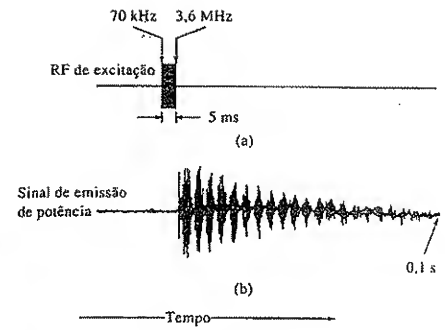


Figura 20-18 Esquema mostrando a sincronização de (a) sinal de radiofreqüência e (b) sinal imagem transitório *(reproduzida com a permissão de R. T. McIver Jr.,* Amer. Lab., *1980, 12(11), 26. Copyright 1980 by International Scientific Communications, Inc)*

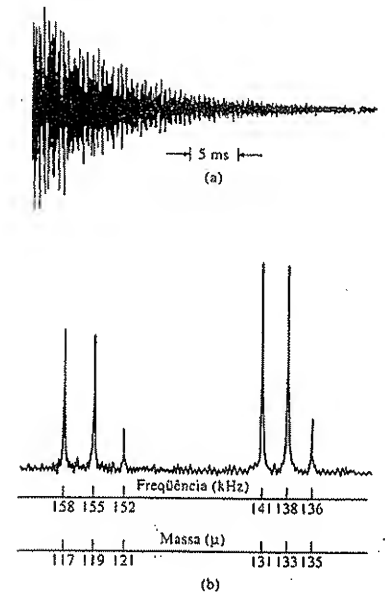


Figura 20-19 Espectros (a) no domínio do tempo e (b) no domínio de freqüências ou massa para 1,1,1,2-tetracloroetano *(reproduzida com a permissão de E. B. Ledford Jr.* et al., Anal. Chem., *1980, 52, 466. Copyright 1980 American Chemical Society)*

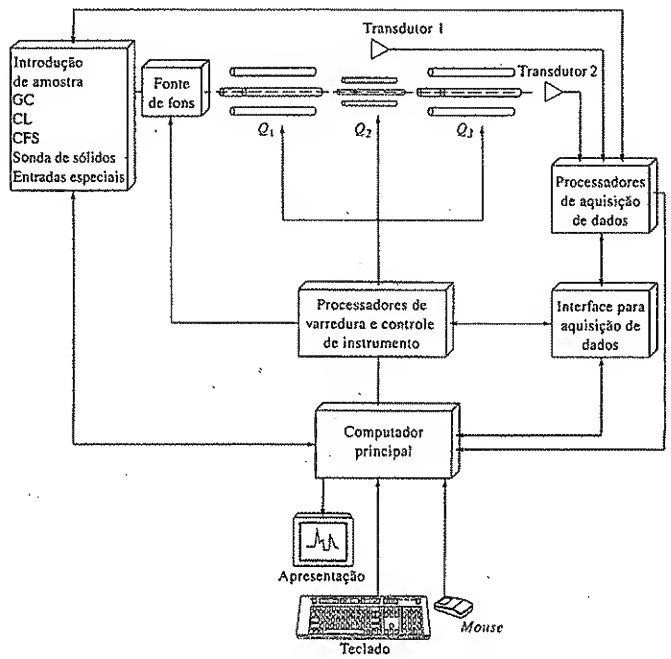


Figura 20-20 Instrumento para espectrometria seqüencial MS/MS quadripolar VG TRIO-3. Arquitetura do controle do instrumento do processamento de sinal *(cortesia de VG Instruments, Inc., Stamford, CT)*

damente da amostra devido à possibilidade de coincidência de picos.

Na maioria dos sistemas, o computador armazena todos os espectros e as informações relacionadas em disco. Em aplicações de rotina, gráficos de barras do espectro normalizado podem ser enviados diretamente a uma impressora ou registrador gráfico. No entanto, em muitos casos, o espectroscopista pode usar um *software* de redução de dados para extrair informações específicas antes de produzir uma cópia impressa de um espectro. A Figura 20-21 é um exemplo de um documento impresso por um espectrômetro de massa computadorizado. As colunas ímpares na tabela listam valores de *m/z* em ordem crescente. As colunas pares contêm as correntes iônicas correspondentes normalizadas em relação ao maior pico, encontrado em massa 156. Atribui-se à corrente desse pico o valor de 1.000 e todos os outros picos são apresentados em relação a ele. Assim, a altura do pico em massas 141 é 82,6% da altura do pico base.

Do mesmo modo que para as espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, grandes bibliotecas de espectros de massa (>150 mil entradas) estão disponíveis em formatos compatíveis com computadores. A maioria dos sistemas de computação de espectrômetros de massa têm a capacidade de buscar rapidamente, em todos ou parte desses arquivos, espectros que coincidem ou combinam de modo próximo com o espectro de um analito.

20D APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE MASSA MOLECULAR

As aplicações da espectrometria de massa molecular são tão numerosas e difundidas que descrevê-las adequadamente em pouco espaço não é possível. A Tabela 20-5 lista algumas dessas aplicações para dar uma idéia da ubiqüidade da espectrometria de massa. Nesta seção, descreveremos algumas das aplicações mais amplamente usadas e mais importantes.

20D-1 Identificação de Compostos Puros[21]

O espectro de massa de um composto puro fornece vários tipos de dados que são úteis para a sua identificação. O primeiro é a massa molecular do composto e o segundo é a sua fórmula molecular. Adicionalmente, o estudo dos padrões de fragmentação mostrados no espectro de massa fornece informações sobre a presença ou ausência de vários grupos funcionais. Finalmente, a identidade real do composto pode freqüentemente ser estabelecida pela comparação do seu espectro de massa com os de compostos conhecidos até que um alto grau de coincidência é conseguido.

[21] F. W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra*, 3rd. ed. Mill Valley, CA: University Science Books, 1980; R. N. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed. New York: Wiley, 1991.

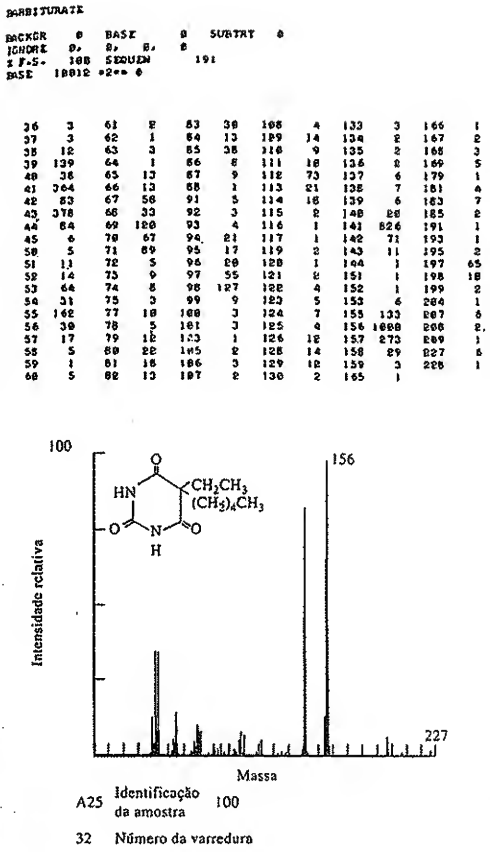


Figura 20-21 Dados computadorizados de um espectro de massa. O composto foi isolado de um extrato de soro sangüíneo por cromatografia. O espectro mostrou que é barbiturato pentobarbital. O instrumento utilizado foi um espectrômetro de massa computadorizado DuPont modelo 21-094 *(cortesia de DuPont Instrument System, Wilmington, DE)*

Massas Moleculares a partir de Espectros de Massa

Para compostos que podem ser ionizados para dar um íon molecular ou um íon molecular desprotonado por um dos métodos descritos anteriormente, o espectrômetro de massa é uma ferramenta insuperável para a determinação da massa molecular. Evidentemente, requer a identificação do pico molecular ou, em alguns casos, do pico $(M + 1)^+$ ou $(M - 1)^+$. A localização do pico na abscissa fornece a massa molecular com uma exatidão que não pode ser facilmente obtida por nenhum outro método.

Uma determinação de massa molecular por espectrometria de massa necessita de um conhecimento sólido da identidade do pico molecular. É sempre aconselhável cuidado, especialmente com fontes de íons por impacto de elétrons, no qual o pico molecular pode estar ausente ou ser pequeno em relação a picos de impurezas. Quando há dúvida, espectros adicionais obtidas com ionização química por campo ou dessorção são particularmente úteis.

Fórmulas Moleculares a partir de Massas Moleculares Exatas

A fórmula molecular pode ser determinada a partir do espectro de massa de um composto, uma vez que o pico molecular possa ser identificado e sua massa *exata*, determinada. Essa aplicação, no entanto, envolve um instrumento de alta resolução, capaz de detectar diferenças de alguns milésimos de unidade de massa. Consideremos, por exemplo, as razões massa/carga dos íons moleculares dos seguintes compostos: purina, $C_5H_4N_4$ (m = 120,044); benzamidina, $C_7H_8N_2$ (m = 120,069); etiltolueno, C_9H_{12} (m = 120,096) e acetofenona, C_8H_8O (m = 120,058). Se a massa medida do pico for 120,070 (±0,005), então todos, menos $C_7H_8N_2$, estão excluídos como fórmulas possíveis. Note que a precisão neste exemplo é de cerca de 40 ppm; precisões da ordem de algumas partes por milhão são conseguidas rotineiramente com instrumentos de alta resolução de dupla focalização. Tabelas que listam todas as combinações razoáveis de C, H, N e O com massas moleculares com três ou quatro casas decimais têm sido compiladas.[22] Uma pequena parte de tal compilação é mostrada na quinta coluna da Tabela 20-6.

Fórmulas Moleculares a partir de Razões Isotópicas

Os dados de um instrumento de baixa resolução, que podem discriminar apenas entre massas de íons que diferem por números inteiros, também podem fornecer informações úteis sobre a fórmula do composto, desde que o pico do íon molecular seja intenso o suficiente para que a sua altura e as dos picos isotópicos $(M + 1)^+$ e $(M + 2)^+$ possam ser determinadas exatamente. O exemplo a seguir ilustra esse tipo de análise.

[22] J. H. Beynon and A. E. Williams, *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry*, New York: Elsevier, 1963.

TABELA 20-5 Aplicações da Espectrometria de Massa Molecular

1. Elucidação da estrutura de moléculas orgânicas e biológicas
2. Determinação da massa molecular de peptídeos, proteínas e oligonucleotídeos
3. Identificação de componentes em cromatogramas em camada fina e em papel
4. Determinação de seqüências de aminoácidos em amostras de polipeptídeos e proteínas
5. Detecção e identificação de espécies separadas por cromatografia e eletroforese capilar
6. Identificação de drogas e metabolitos de drogas em sangue, urina e saliva
7. Monitoramento de gases na respiração de paciente durante cirurgia
8. Testes de presença de drogas em sangue de cavalos de corrida e de atletas olímpicos
9. Datação de espécimes arqueológicos
10. Análises de partículas de aerossol
11. Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos
12. Monitoramento de espécies orgânicas voláteis em mananciais de água

EXEMPLO 20-5

Calcule as razões entre as intensidades dos picos $(M + 1)^+$ e M^+ para os dois compostos seguintes: dinitrobenzeno, $C_6H_4N_2O_4$ ($m = 168$), e uma olefina, $C_{12}H_{24}$ ($m = 168$).

Na Tabela 20-4, vemos que, para cada 100 átomos de ^{12}C, há 1,08 átomos de ^{13}C. Como há seis átomos de carbono no dinitrobenzeno, poderíamos encontrar $6 \times 1{,}08 = 6{,}48$ moléculas de dinitrobenzeno com um átomo de ^{13}C para cada 100 moléculas sem nenhum. Por esta razão, apenas o pico $(M + 1)^+$ será 6,48% do pico M^+. Os isótopos dos outros elementos também contribuem para este pico; podemos tabular os seus efeitos como se segue:

$C_6H_4N_2O_4$		
^{13}C	$6 \times 1{,}08$ =	6,48%
^{2}H	$4 \times 0{,}015$ =	0,060%
^{15}N	$2 \times 0{,}37$ =	0,74%
^{17}O	$4 \times 0{,}04$ =	0,16%
	$(M + 1)^+/M^+$ =	7,44%

$C_{12}H_{24}$		
^{13}C	$12 \times 1{,}08$ =	12,96%
^{2}H	$24 \times 0{,}015$ =	0,36%
	$(M + 1)^+/M^+$ =	13,32%

Assim, se as intensidades dos picos M^+ e $(M + 1)^+$ puderem ser medidas, é possível distinguir entre esses dois compostos que têm massas moleculares inteiras idênticas.

O uso das alturas relativas de picos isotópicos para a determinação de fórmulas moleculares é grandemente acelerado pelas tabelas mencionadas na nota de rodapé 21. Uma pequena parte dessa tabela é mostrada na Tabela 20-6, que apresenta uma listagem de todas as combinações razoáveis de C, H, O e N para massas 83 e 84 (as tabelas originais vão até massa 500). As alturas dos picos $(M + 1)^+$ e $(M + 2)^+$ são apresentadas como porcentagens da altura do pico M^+. Se uma determinação experimental razoavelmente exata dessas porcentagens puder ser feita, uma fórmula provável pode ser deduzida. Por exemplo, o pico molecular em massa 84 com valores de $(M + 1)^+$ e $(M + 2)^+$ de 5,6 e 0,3% de M^+ sugere um composto com fórmula C_5H_8O.

A razão isotópica é particularmente útil para se detectar e estimar o número de átomos de enxofre, cloro e bromo em uma molécula, devido à grande contribuição que eles fazem ao pico $(M + 2)^+$ (ver Tabela 20-3). Por exemplo, um pico $(M + 2)^+$ que vale cerca de 65% do pico M^+ é uma forte evidência de uma molécula que contém dois átomos de cloro; um pico $(M + 2)^+$ de 4%, por outro lado, sugere a presença de um átomo de enxofre.

Informação Estrutural a partir de Padrões de Fragmentação

Estudos sistemáticos de padrões de fragmentação de substâncias puras levaram a diretrizes racionais para predição de mecanismos de fragmentação e a uma série de regras gerais que são úteis na interpretação de espectros.[23] Poucas vezes é possível (ou desejável) levar-se em conta todos os picos do espectro. Em vez disso, busca-se padrões de fragmentação característicos. Por exemplo, o espectro da Figura 20-22 é caracterizado por agrupamentos de picos diferindo por 14 unidades de massa. Tal padrão é típico de parafinas de cadeia reta, nas quais a quebra de ligações carbono-carbono vizinhas resulta na perda sucessiva de grupos CH_2 que têm essa massa. Quase sempre, os fragmentos de hidrocarboneto mais estáveis contêm três ou quatro átomos de carbono e os picos correspondentes são, então, os maiores.

Alcoóis normalmente têm o pico molecular muito fraco ou inexistente, mas freqüentemente perdem água para dar um pico forte em $(M - 18)^+$. A quebra da ligação C—C vizinha a um oxigênio é também comum e alcoóis primários sempre apresentam um pico intenso em massa 31 devido a

[23] Por exemplo, veja R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrophotometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., p. 13-16. New York: Wiley, 1991.

TABELA 20-6 Porcentagens de Abundâncias Isotópicas e Massas Moleculares de Várias Combinações de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio[a]

		Abundância, % M da Altura do Pico		
	Fórmula	**M + 1**	**M + 2**	**Massa molecular**
M = 83	C_2HN_3O	3,36	0,24	83,0120
	$C_2H_3N_4$	3,74	0,06	83,0359
	C_3HNO_2	3,72	0,45	83,0007
	$C_3H_3N_2O$	4,09	0,27	83,0246
	$C_3H_5N_3$	4,47	0,08	83,0484
	$C_4H_3O_2$	4,45	0,48	83,0133
	C_4H_5NO	4,82	0,29	83,0371
	$C_4H_7N_2$	5,20	0,11	83,0610
	C_5H_7O	5,55	0,33	83,0497
	C_5H_9N	5,93	0,15	83,0736
	C_6H_{11}	6,66	0,19	83,0861
M = 84	CN_4O	2,65	0,23	84,0073
	$C_2N_2O_2$	3,00	0,43	83,9960
	$C_2H_2N_3O$	3,38	0,24	84,0198
	$C_2H_4N_4$	3,75	0,06	84,0437
	C_3O_3	3,36	0,64	83,9847
	$C_3H_2NO_2$	3,73	0,45	84,0085
	$C_3H_4N_2O$	4,11	0,27	84,0324
	$C_3H_6N_3$	4,48	0,08	84,0563
	$C_4H_4O_2$	4,46	0,48	84,0211
	C_4H_6NO	4,84	0,29	84,0449
	$C_4H_8N_2$	5,21	0,11	84,0688
	C_5H_8O	5,57	0,33	84,0575
	$C_5H_{10}N$	5,94	0,15	84,0814
	C_6H_{12}	6,68	0,19	84,0939
	C_7	7,56	0,25	84,0000

[a] Extraída de R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th. ed., p. 49. New York: Wiley, 1981.

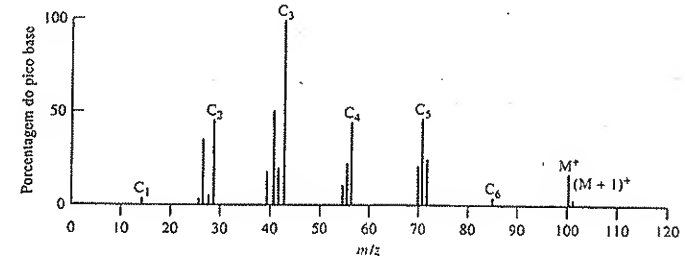


Figura 20-22 Espectro por impacto de elétrons de *n*-heptanal. Os picos assinalados C_6, C_5, ...C_1 correspondem a perdas sucessivas de grupos CH_2.

CH_2OH^+. Compilações extensas de generalizações com respeito ao uso de dados de espectros de massa para a identificação de compostos orgânicos estão disponíveis e o leitor interessado deve consultar as referências da nota de rodapé 21.

Identificação de Compostos por Comparação de Espectros

Geralmente, após a determinação da massa molecular do analito e de estudar a sua distribuição isotópica e padrões de fragmentação, o espectroscopista de massa experiente é capaz de reduzir consideravelmente as estruturas possíveis. Quando compostos de referência estão disponíveis, a identificação final baseia-se então em uma comparação do espectro de massa da espécie desconhecida com espectros de amostras autênticas dos compostos suspeitos. O procedimento é baseado nas suposições que (1) os padrões de fragmentação são únicos e (2) as condições experimentais podem ser suficientemente controladas para se produzir espectros reprodutíveis. A primeira suposição freqüentemente não é válida para espectros de isômeros geométricos ou ópticos e ocasionalmente não é válida para certos tipos de compostos muito proximamente relacionados. A probabilidade que compostos diferentes produzam um mesmo espectro torna-se notavelmente menor à medida que o número de picos aumenta. Por essa razão, a ionização por impacto de elétrons é o método mais adequado a ser usado para comparação espectral.

Infelizmente, as alturas dos picos de espectros de massa são fortemente dependentes de variáveis como energia do feixe de elétrons, localização da amostra em relação ao feixe, temperatura e pressão da amostra e geometria geral do espectrômetro de massa. Em conseqüência, variações significativas nas abundâncias relativas são observadas em espectros registrados em laboratórios diferentes e em instrumentos diferentes. Apesar disso, provou-se ser possível, em inúmeros casos, a identificação de amostras desconhecidas a partir de bancos de dados de espectros obtidos com uma série de instrumentos e condições de operação. No entanto, é desejável confirmar-se a identidade de um composto comparando-se o seu espectro com o de um composto autêntico obtido no mesmo instrumento e sob condições experimentais idênticas.

Sistemas Computadorizados de Busca em Bancos de Dados. Embora bancos de dados de espectros de massa estejam disponíveis em forma de livros,[24] a maioria dos espectrômetros de massa modernos equipadas com sistemas de busca de banco de dados altamente eficientes. Dois tipos de bancos de dados são encontrados hoje em dia: grandes e abrangentes, e pequenos e específicos. Os maiores bancos de dados disponíveis comercialmente (mais de 150 mil espectros) são comercializados por John Wiley and Sons.[25] Uma característica única dessa compilação é que ela está disponível em discos compactos (CD) e pode ser explorada em um computador pessoal com o programa de coincidência e interpretação de espectros da Cornell University (PBM-STIRS).[26] Bancos de dados menores geralmente contêm de algumas centenas a alguns milhares de espectros para aplicação em uma área limitada, como resíduos de pesticidas, drogas ou ciência forense. Pequenos bancos são freqüentemente parte dos pacotes de equipamento oferecidos por fabricantes de instrumentos e é quase sempre possível ao usuário do instrumento gerar um banco de dados ou adicionar dados a um banco existente.

Para um número muito grande de espectros, como os obtidos quando um espectrômetro de massa está acoplado a um cromatógrafo de gás para identificar os componentes de uma mistura, o sistema de computação do instrumento pode ser instruído a efetuar uma busca no banco para todos ou parte dos espectros de massa associados a uma amostra particular. Os resultados são apresentados ao usuário e, se ele desejar, os espectros de referência podem ser mostrados em um monitor ou registrados para comparação visual.

20D-2 Análises de Misturas por Métodos Hifenados de Espectrometria de Massa

Enquanto a espectrometria de massa normal é uma ferramenta poderosa para a identificação de compostos puros, a sua utilidade para análise de misturas, com exceção das mais simples, é limitada, devido ao imenso número de fragmentos de diferentes valores de *m/z* produzidos em um caso típico. A interpretação do espectro complexo resultante é freqüentemente impossível. Por isso, os químicos desenvolveram métodos nos quais os espectrômetros de massa estão acoplados a vários dispositivos eficientes de separação. Quando dois ou mais instrumentos ou técnicas analíticas são combinados para formar um dispositivo novo e mais eficiente, a metodologia resultante é freqüentemente chamada de *métodos hifenados* (ou acoplados; veja seções 11A-3 e 27D-2).

Cromatografia/Espectrometria de Massa

A cromatografia gasosa/espectrometria de massa GC/MS tornou-se uma das ferramentas mais poderosas disponíveis para os químicos para a análise de misturas orgânicas ou bioquímicas complexas. Nesta aplicação, espectros dos compostos são coletados à medida que eles saem de uma coluna cromatográfica. Esses espectros são, então, armazenados em um computador para processamento posterior. A espectrometria de massa também tem sido acoplada à cromatografia líquida para a análise de amostras que contêm componentes não-voláteis. Um grande problema que teve que ser superado no desenvolvimento desses métodos hifenados é que a amostra na coluna cromatográfica está altamente diluída pelo gás ou líquido que a arrasta pela coluna. Assim, foram desenvolvidos métodos para remover o eluente antes de se introduzir a amostra no espectrômetro de massa. Instrumentos e aplicações de CG/EM e CL/EM estão descritos nas Seções 27D-3 e 28C-6.

Eletroforese Capilar/Espectrometria de Massa

O primeiro relato sobre o acoplamento da eletroforese capilar com a espectrometria de massa foi publicada em 1987.[27] Desde então, tornou-se óbvio que esse método hifenado irá se tornar uma ferramenta importante e poderosa para a análise de biopolímeros grandes, como proteínas, polipeptídeos e espécies de DNA. Na maior parte das aplicações comunicadas até hoje, o efluente do capilar é passado diretamente a um dispositivo de ionização por eletronebulização e os produtos entram então em um filtro de massa com quadripolo para análise. O bombardeio contínuo com átomos rápidos também tem sido usado para ionização em algumas aplicações. A eletroforese capilar/espectrometria de massa é discutida com mais detalhes na Seção 30B-4.

Espectrometria de Massa Seqüencial[28]

Uma outra técnica hifenada importante envolve dois espectrômetros de massa. Neste método, o primeiro espectrômetro serve para isolar os íons moleculares dos vários componentes de uma mistura. Esses íons são então introduzidos um de cada vez em um segundo espectrômetro de massa, no qual são fragmentados para dar uma série de espectros de massa, um para cada íon molecular produzido no primeiro espectrômetro. Essa técnica é chamada *espectrometria de massa seqüencial* (freqüentemente abreviada como MS/MS).

O primeiro espectrômetro, em um instrumento seqüencial, normalmente está equipado com uma fonte de ionização mole (freqüentemente uma fonte de ionização química), de modo que o seu produto é formado principalmente íons moleculares ou íons moleculares protonados. Esses íons passam então à fonte de íons do segundo espectrômetro, que, comumente, consiste de uma câmara de colisão livre de campo, através da qual é bombeado hélio. Colisões entre os íons precursores em alta velocidade e átomos de hélio causam fragmentação dos primeiros, para produzir numerosos íons secundários. O espectro desses produtos é então varrido pelo segundo espectrômetro. Nesse tipo de aplicação, o primeiro espectrômetro tem a mesma função da coluna cromatográfica em CG/EM ou LC/MS, no sentido que ele fornece espécies iônicas puras uma a uma para identificação no segundo espectrômetro.

Para ilustrar a potência desse tipo de MS/MS, consideremos uma mistura hipotética dos isômeros ABCD e BCDA e outras moléculas como IJKL e IJMN. Para se distinguir entre os dois isômeros, uma fonte de ionização mole é usada para serem produzidos, predominantemente, íons moleculares monocarregados. O primeiro espectrômetro é então ajustado para transmitir íons com valor de *m/z* correspondente a $ABCD^+$ e $BCDA^+$ (seus valores de *m/z* são iguais). Assim, os íons moleculares dos isômeros são separados dos outros componentes da mistura. Na câmara de ionização do segundo espectrômetro, ocorre ionização e fragmentação por colisão, produzindo íons secundários como AB^+, CD^+, BC^+, DA^+ e assim por diante. Como esses fragmentos têm razões carga/massa únicas, a identificação dos dois isômeros originais é possível no segundo analisador. O primeiro espectrômetro pode então ser ajustado para transmitir os íons $IJKL^+$ ou $IJMN^+$ que, por sua vez, produzem IJ^+, JKL^+, MN^+, JMN^+ e outros íons característicos que são também identificados pelo segundo analisador.

A Figura 20-23 ilustra uma aplicação prática dessa técnica, que é, às vezes, chamada de *MS/MS de íons secundários*. O analito consiste de dois compostos muito diferentes com mesma massa inteira, igual a 278. Para distinguir ente os dois, o primeiro espectrômetro foi ajustado para a massa dos íons precursores protonados (279). Os dois espectros de íons secundário, bem diferentes, foram obtidos após fragmentação por colisão posterior e passagem pelo segundo espectrômetro.

Em outro tipo de espectrometria de massa seqüencial, chamada de *MS/MS de íons precursores* selecionados, o primeiro espectrômetro é varrido enquanto o segundo é ajus-

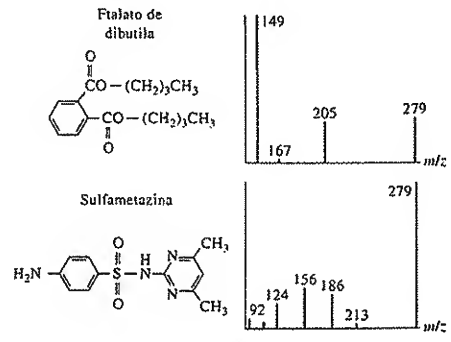


Figura 20-23 Espectro de íons secundários de ftalato de dibutila e sulfametazina obtidos após isolamento dos íons precursores em 279 daltons pelo primeiro espectrômetro de um instrumento MS/MS *(reproduzida de K. L. Busch and G. C. DiDonato,* Amer. Lab., *1986*, 18*(8), 17. Copyright 1986 by International Scientific Communications, Inc)*

[24] F. W. McLafferty and D. A. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, 7 Vols. New York: Wiley, 1989.

[25] F. W. McLafferty, *Registry of Mass Spectral Data*, 5th New York: Wiley, 1989. Em disco rígido, fita e CD-ROM.

[26] G. M. Pesyna, R. Venkataraghavan, H. E. Daryringer, and F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, 1976, *48*, 1362.

[27] J. A. Olivares, N. T. Nguyen, N. T. Yonker, R. D. Smith, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 1230. Veja também R. D. Smith, J. A. Olivares, N. T. Nguyen, and H. R. Hudseth, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 436.

[28] J. V. Johnson and R. A. Yost, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 758A; R. G. Cooks and G. L. Glish, *Chem. Eng. News*, Nov. 30, 1981, 40; *Tandem Mass Spectrometry*, F. W. McLafferty, Ed. New York: Wiley, 1983; K. L. Busch, G. L. Glish, and S. A. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*. New York: VCH Publishers, 1988.

tado na massa de um dos íons secundários. Compostos estreitamente relacionados normalmente dão vários íons secundários iguais, de modo que essa maneira de operação dá uma medida da identidade e concentração dos membros de uma classe de compostos estreitamente relacionados. Por exemplo, a mistura hipotética descrita anteriormente continha os compostos relacionados IJKL e IJMN. Para identificar espécies contendo o grupo IJ, o segundo espectrômetro seria ajustado na massa correspondente ao íon IJ^+, enquanto o espectro de massa dos íons precursores ($ABCD^+$, $BCDA^+$, $IJKL^+$ e $IJMN^+$) seria varrido. As correntes iônicas no segundo espectrômetro seriam observadas apenas quando os dois últimos íons estivessem saindo do primeiro espectrômetro.

Um exemplo prático de MS/MS de íons precursores envolve a determinação de alquilfenóis ($HOC_6H_4CH_2R$) em carvão refinado por solvente. Neste experimento, o segundo espectrômetro é ajustado em um valor de *m/z* de 107, que corresponde ao íon $HOC_6H_4CH_2^+$; a amostra é então varrida com o primeiro espectrômetro. Todos os alquilfenóis na amostra dão o íon de massa 107, não importando a natureza de R. Assim, é possível medir essa classe de compostos em uma amostra complexa.

Instrumentos para Espectrometria de Massa Seqüencial. Os espectrômetros de massa seqüenciais são constituídos de várias combinações de setores magnéticos, setores eletrostáticos e filtros de separação quadripolares.[29] Ao se descrever os instrumentos seqüenciais, esses separadores de massa são designados por B, E e Q, respectivamente. Por exemplo, um instrumento BE consiste de um setor magnético seguido por um setor eletrostático; um instrumento BEBE é constituído por dois espectrômetros de massa de dupla focalização, cada um constituído de um setor eletrostático e um magnético. Atualmente, o espectrômetro de massa seqüencial mais usado tem a configuração QQQ e está ilustrada nas Figuras 20-20 e 20-24. Aqui, a amostra é introduzida em uma fonte de ionização mole, como o tipo de ionização química. Os íons são então acelerados no primeiro estágio de separação, ou separador de íons precursores, que é um filtro quadripolar comum. Os íons em alta velocidade separados passam então ao quadripolo 2, que é uma câmara de colisão na qual acontece uma fragmentação dos íons precursores vindos do quadripolo 1. Esse quadripolo é operado somente no modo de radiofreqüência, isto é, nenhum potencial cc é aplicado às barras.[30] Esse modo é uma maneira muito eficiente de se focalizar íons espalhados, mas não age como filtro de massa. Hélio é bombeado nessa câmara, dando uma pressão de 10^{-3} a 10^{-4} torr. Uma ionização adicional ocorre, como conseqüência da colisão entre os íons em alta velocidade e os átomos de hélio do ambiente. Os íons secundários resultantes passam ao quadripolo 3, no qual são varridos e registrados do modo usual.

Aplicações da Espectrometria de Massa Seqüencial. Um progresso significativo nas análises de misturas complexas

[29] Para uma descrição de espectrômetros de massa seqüenciais disponíveis comercialmente, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 265A. O custo desses instrumentos varia de $ 300 mil a $ 1 milhão de dólares.

[30] A ausência de potencial cc no segundo quadripolo na Figura 20-24 está, às vezes, indicada descrevendo-se o instrumento como QqQ em vez de QQQ.

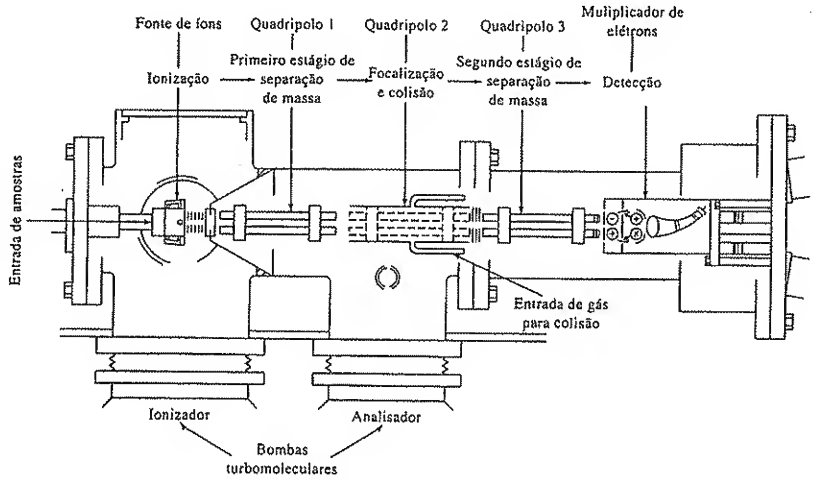


Figura 20-24 Esquema de um instrumento seqüencial MS/MS com quadripolo *(cortesia de Finnigan MAT, San Jose, CA)*

orgânicas e biológicas começou quando o espectrômetro de massa foi combinado pela primeira vez com a cromatografia gasosa e posteriormente com a cromatografia líquida. A espectrometria de massa seqüencial parece oferecer as mesmas vantagens que GC/MS e LC/MS, mas é significantemente mais rápida. Enquanto separações em uma coluna cromatográfica são efetuadas em uma escala de tempo de alguns minutos até horas, separações igualmente satisfatórias em espectrômetros de massa seqüenciais são completadas em milissegundos. Adicionalmente, as técnicas cromatográficas requerem diluição da amostra com grandes excessos da fase móvel e subseqüente remoção da mesma, o que aumenta a probabilidade de introdução de interferências. Em conseqüência, a espectrometria de massa seqüencial é potencialmente mais sensível que qualquer uma das técnicas cromatográficas hifenadas, porque o ruído químico associado ao seu uso é geralmente menor. Uma desvantagem atual da espectrometria de massa seqüencial em relação aos outros dois métodos cromatográficos é o custo maior do equipamento; esse hiato parece estar diminuindo à medida que os espectrômetros de massa seqüenciais ganham um maior uso.

Até o presente, a espectrometria de massa seqüencial tem sido aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de componentes de uma ampla variedade de materiais complexos encontrados na natureza e na indústria. Vários exemplos incluem identificação e determinação de metabólitos de drogas, feromônios de insetos, alcalóides em plantas, traços de contaminantes no ar, seqüências de polímeros, produtos petroquímicos, difenilos policlorados, prostaglandinas, gases de exaustão de motores Diesel e odores no ar. A espectrometria de massa seqüencial parece ser uma técnica que irá encontrar aplicação cada vez mais ampla entre cientistas e engenheiros.

20E APLICAÇÕES QUANTITATIVAS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA

As aplicações da espectrometria de massa para análises quantitativas caem em duas categorias. A primeira envolve a determinação quantitativa de espécies moleculares em amostras orgânicas, biológicas e ocasionalmente inorgânicas. A segunda envolve a determinação da concentração de elementos em amostras inorgânicas e, menos comumente, em amostras orgânicas e biológicas. No primeiro tipo de análise são usadas todas as fontes de ionização listadas na Tabela 20-1. As análises elementares por espectrometria de massa, discutidas no Capítulo 11, estão baseadas principalmente em fontes de plasma de indução, embora fontes de centelha de radiofreqüência, *laser*, térmicas, de íons secundários e descarga tenham encontrado uso.

20E-1 Determinação Quantitativa de Espécies Moleculares

A espectrometria de massa tem sido amplamente aplicada à determinação quantitativa de um ou mais componentes de sistemas complexos orgânicos (às vezes inorgânicos), como os encontrados nas indústrias petrolífera e farmacêutica e em estudos de problemas ambientais.[31] Atualmente, tais análises são normalmente feitas pela passagem da amostra por uma coluna cromatográfica ou de eletroforese capilar e então para o espectrômetro. Com o espectrômetro ajustado em um valor apropriado de *m/z*, a corrente iônica é registrada em função do tempo. A técnica é chamada de *monitoramento de íon selecionado*. Em alguns casos, as correntes em três ou quatro valores de *m/z* são monitoradas de modo cíclico, por chaveamento rápido de um pico para outro. O gráfico dos dados consiste de uma série de picos, cada um deles aparecendo em um tempo característico de um dos componentes da amostra que fornece íons do valor ou valores de *m/z* escolhidos. Geralmente, as áreas sob os picos são diretamente proporcionais às concentrações dos componentes e assim servem como parâmetros analíticos. Nesse tipo de procedimento, o espectrômetro de massa serve simplesmente como um detector seletivo sofisticado de *análise cromatográfica* ou *eletroforética*. Maiores detalhes sobre cromatografia gasosa e líquida são apresentados nas Seções 27D-3 e 28C-6. O uso de um espectrômetro de massa como detector em eletroforese capilar está descrito na Seção 30B-4.

No segundo tipo de espectrometria de massa quantitativa de espécies moleculares, as concentrações de analitos são obtidas diretamente a partir das alturas dos picos do espectro de massa. Para misturas simples é possível, às vezes, encontrar picos em valores de *m/z* únicos para cada componente. Nessas circunstâncias, curvas de calibração de alturas de picos *versus* concentrações podem ser preparadas e usadas em análises de amostras desconhecidas. Resultados mais exatos podem ser obtidos, no entanto, adicionando-se uma quantidade fixa de um padrão interno, tanto à amostra como aos padrões de calibração. A razão entre a intensidade do pico do analito e o do padrão interno é então colocada em gráfico em função da concentração do analito. O padrão interno tende a reduzir as incertezas que surgem no preparo e introdução da amostra. Com as pequenas amostras necessárias à espectrometria de massa, essas incertezas são freqüentemente uma importante fonte de erros indeterminados. Padrões internos são também usados em GC/MS e LC/MS; aqui, a razão das áreas dos picos serve como a variável analítica.

Um tipo conveniente de padrão interno é um análogo estável do analito marcado isotopicamente. Normalmente, a marcação envolve a preparação de amostras do analito nas quais um ou mais átomos de deutério, carbono-13 ou nitrogênio-15 foram incorporados. Supõe-se, então, que, durante a análise, as moléculas marcadas se comportem do mesmo modo que as não-marcadas. O espectrômetro de massa distingue facilmente as duas.

Um outro tipo de padrão interno é um homólogo do analito que fornece um pico razoavelmente intenso de um fragmento que é quimicamente semelhante ao fragmento do analito que está sendo medido.

[31] Para uma monografia sobre espectrometria de massa quantitativa, veja B. J. Millard, *Quantitative Mass Spectrometry*. London: Heyden, 1978.

Em instrumentos de baixa resolução, dificilmente é possível localizar-se picos que são únicos para cada componente de uma mistura. Nessa situação, ainda é possível completar-se uma análise coletando-se dados de intensidade em alguns valores de *m/z* que igualam ou excedem o número de componentes da amostra. Equações simultâneas são então desenvolvidas para relacionar a intensidade de cada valor de *m/z* com a contribuição dada por cada componente para esta intensidade. A resolução dessas equações fornece então a informação quantitativa desejada. Esse procedimento é análogo ao método descrito na Seção 14D-2 para a determinação espectrofotométrica de componentes de misturas que têm espectros de absorção superpostos na região do ultravioleta/visível.

Precisão e Exatidão

A precisão de medidas de espectrometria de massa pelo método que acabamos de descrever parece variar no intervalo de 2 a 10% relativo. A exatidão analítica varia consideravelmente, dependendo da complexidade da mistura que está sendo analisada e da natureza dos seus componentes. Para misturas de hidrocarbonetos gasosos contendo de 5 a 10 componentes, erros absolutos de 0,2 a 0,8 em porcentagem molar parecem ser típicos.

Aplicações

A literatura existente que trata de aplicações quantitativas diretas da espectrometria de massa é tão extensa que torna-se difícil resumi-la. A listagem de aplicações típicas organizada por Melpolder e Brown[32] demonstra claramente a versatilidade do método. Por exemplo, algumas misturas que podem ser analisadas sem aquecimento da amostra incluem gás natural; hidrocarbonetos de C_3 a C_5; hidrocarbonetos saturados de C_6 a C_8; cloretos e iodetos de C_1 a C_4; fluorocarbonetos, tiofenos, poluentes atmosféricos, gases de escapamento e muitas outras. Usando-se temperaturas mais altas, métodos analíticos bem-sucedidos foram relatados para alcoóis de C_{16} a C_{27}, ácidos e ésteres aromáticos, esteróides, polifenilos fluorados, amidas alifáticas, derivados halogenados de aromáticos e nitrilas aromáticas.

A espectrometria de massa tem sido usada também para a caracterização e análise de materiais poliméricos de alta massa molecular. Nessa aplicação, a amostra é primeiramente pirolisada; os produtos voláteis são, então, introduzidos no espectrômetro para exame. Alternativamente, o aquecimento pode ser realizado na sonda de um sistema de entrada direta. Alguns polímeros dão essencialmente um único fragmento: por exemplo, isopreno na borracha natural, estireno no poliestireno, etileno no polietileno e CF_2=CFCl no Kel-F. Outros polímeros dão dois ou mais produtos, que dependem em quantidade e espécie da temperatura de pirólise. Estudos de efeitos de temperatura podem dar informações sobre as estabilidades das várias ligações, bem como a distribuição aproximada de massa molecular.

[32] Veja F. W. Melpolder and R. A. Brown, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 4, p. 2047. New York: Interscience, 1963.

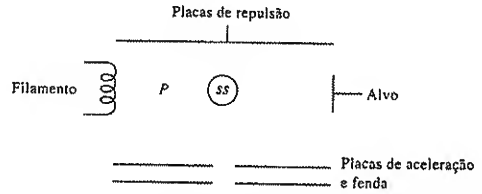
20F QUESTÕES E PROBLEMAS

20-1 Em que diferem as fontes gasosa e de dessorção? Quais são as vantagens de cada uma?

20-2 Em que diferem os espectros de fontes de íons por impacto de elétrons, ionização por campo e ionização química?

20-3 Descreva as fontes de ionização por campo gasosa e de dessorção por ionização por campo.

20-4 A figura a seguir é um diagrama simplificado de uma fonte de ionização por impacto de elétrons disponível comercialmente.
(a) Que potencial deve ser aplicado entre o filamento e o coletor para que os elétrons que interagem com as moléculas no ponto marcado *SS* (local da amostra) tenham 70 eV de energia cinética?
(b) O que acontecerá a uma molécula que se difunde na direção do filamento e é ionizada no ponto *P*?



20-5 Um instrumento de setor magnético foi operado com uma tensão de aceleração de $3{,}00 \times 10^3$ V; foi necessário um campo de 0,126 T para focalizar o íon CH_4^+ no detector.

(a) Que intervalo de intensidades de campo seria necessário para varrer o intervalo de massas entre 16 e 250, para íons monocarregados, se a tensão de aceleração for mantida constante?
(b) Que intervalo de tensões de aceleração seria necessário para varrer o intervalo de massas entre 16 e 250, para íons monocarregados, se o campo for mantido constante?

20-6 Calcule a tensão de aceleração necessária para dirigir íons monocarregados de massa 10.000 por um instrumento que é idêntico ao descrito no Exemplo 20-2.

20-7 A tensão de aceleração dos íons em um dado espectrômetro de massa quadripolar é 5,00 V. Quanto tempo levará para um íon de benzeno monocarregado percorrer o intervalo correspondente a uma distância de 15,0 cm do conjunto de barras?

20-8 Na Seção 11B-2, foi feita uma discussão qualitativa, descrevendo como um íon positivo se comportaria no plano *xz* (plano do potencial positivo cc) de um filtro de massa quadripolar. Construa um argumento semelhante para o comportamento de íons positivos no plano *yz* (plano de potencial negativo cc).

20-9 Por que os espectrômetros de massa de dupla focalização fornecem picos mais estreitos e resoluções maiores?

20-10 Calcule a resolução necessária para resolver os picos de:
(a) CH_2N^+ (PM = 28,0187) e N_2^+ (PM = 28,0061)
(b) $C_2H_4^+$ (PM = 28,0313) e CO^+ (PM = 27,9949)
(c) $C_3H_7N_3^+$ (PM = 85,0641) e $C_5H_9O^+$ (PM = 85,0653)
(d) $^{116}Sn^+$ (PA = 115,90219) e $^{232}Th^{2+}$ (PA = 232,03800)

20-11 Calcule a razão entre as alturas dos picos $(M + 2)^+$ e M^+ para (a) $C_{10}H_6Br_2$, (b) C_3H_7ClBr e (c) $C_6H_4Cl_2$.

20-12 (a) Projete um circuito de um amplificador operacional (veja Capítulo 3) que seja compatível com o detector de copo de Faraday ilustrado na Figura 11-4; este circuito deve fornecer um ganho em tensão de 100.
(b) Projete um segundo circuito de amplificador operacional que monitore corrente em vez de tensão; este circuito deve fornecer uma tensão de saída igual à tensão do circuito da parte (a).

20-13 Em um espectrômetro de massa de setor magnético (focalização simples), seria razoável em certas circunstâncias monitorar-se um valor de *m/z*, depois monitorar-se um segundo *m/z* e repetir-se esse padrão de modo cíclico. O chaveamento rápido entre duas tensões de aceleração, mantendo-se todas as demais condições constantes, é chamado de *coincidência de picos*.
(a) Deduza uma expressão geral que relacione a razão entre as tensões de aceleração e a razão dos valores de *m/z* correspondentes.
(b) Use essa equação para calcular a *m/z* de um pico desconhecido, se a *m/z* do composto usado como padrão for 69,00 e a razão $V_{\text{desconhecido}}/V_{\text{padrão}}$ for 0,965035.
(c) Baseando-se na resposta da parte (b) e na suposição que a espécie desconhecida seja um composto orgânico com massa molecular de 143, tire algumas conclusões sobre a resposta da parte (b) e sobre o composto.

20-14 Se desejamos medir a massa aproximada de um íon sem usar um padrão, isso pode ser feito por meio da seguinte variante do método de coincidência de picos descrito no Problema 20-13. A técnica de coincidência de picos é usada para se fazer com que os íons P^+ e $(P + 1)^+$ atinjam alternadamente o detector. Supõe-se que a diferença de massas entre P^+ e $(P + 1)^+$ seja devido a um único ^{13}C.
(a) Suponha que todos os íons sejam monocarregados; deduza uma relação entre a tensão de aceleração $V(P+1)/V(P)$ e a massa de P^+.
(b) Se $V(P+1)/V(P) = 0{,}987753$, calcular a massa do íon P^+.

20-15 Identifique os íons responsáveis pelos picos no espectro de massa mostrado na Figura 20-19b.

20-16 Identifique os íons responsáveis pelos quatro picos com massas maiores que M^+ na Figura 20-4a.

Capítulo

21

Caracterização de Superfícies por Espectroscopia e Microscopia

A superfície de um sólido em contato com uma fase líquida ou gasosa normalmente difere substancialmente do interior do sólido, tanto em composição química como em propriedades físicas. A caracterização dessas propriedades de superfície freqüentemente é de importância vital em muitos campos, incluindo catálise heterogênea, tecnologia de filmes finos de semicondutores, mecanismos de corrosão e adesão, atividade de superfícies metálicas, propriedades de fragilização e estudos de comportamento e de funções de membranas biológicas. Este capítulo trata da caracterização de superfícies sólidas por métodos de espectroscopia e de microscopia.

21A INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE SUPERFÍCIES

Antes de considerarmos como as superfícies podem ser caracterizadas, precisamos definir o que constitui a superfície de um sólido que está em contato com uma segunda fase gasosa ou líquida.

21A-1 Definição de Superfície Sólida

Vamos considerar uma superfície como uma camada divisória entre um sólido e vácuo, gás ou líquido. Geralmente, pensamos na superfície como a parte do sólido que difere em composição da composição média do volume total do sólido. Por esta definição, a superfície compreende não apenas a camada externa de átomos ou moléculas de um sólido, mas também uma camada de transição com composição não-uniforme que varia continuamente entre a da camada externa e a do volume interno. Assim, uma superfície pode ter uma profundidade de algumas a várias dezenas de camadas atômicas. Normalmente, no entanto, a diferença de composição da camada superficial não afeta de modo significativo a composição média do volume total, porque a camada superficial geralmente é uma fração minúscula do sólido total. De um ponto de vista prático, parece-nos melhor adotar uma definição operacional de uma superfície como o volume do sólido que uma técnica de medida específica consegue amostrar. Esta definição reconhece o fato de que, se várias técnicas de superfície forem empregadas, o químico pode, na verdade, estar amostrando diferentes superfícies e pode obter resultados diferentes, embora úteis.

21A-2 Tipos de Medidas de Superfície

Durante o último século, uma ampla variedade de métodos foi desenvolvida para caracterizar superfícies. Os métodos clássicos, que ainda são importantes, fornecem muita informação sobre a natureza *física* das superfícies, mas pouca sobre a sua natureza química. Esses métodos envolvem a obtenção de imagens ópticas e de microscopia eletrônica das superfícies, bem como medidas de isotermas de adsorção, áreas das superfícies, rugosidades das superfícies, tamanhos de poros e refletividade. Os métodos espectroscópicos de superfície começaram a aparecer nos anos 1950. Tais métodos fornecem informações sobre a natureza química das superfícies.

Este capítulo está dividido em duas partes principais. A primeira (Seção 21B) trata dos métodos espectroscópicos de identificação de espécies constituintes da superfície de sólidos e de determinação de suas concentrações. As duas seções seguintes (Seção 21C e Seção 21D) descrevem métodos modernos de microscopia para fazer imagens de superfícies e determinar suas características morfológicas, ou físicas.

21B MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS PARA SUPERFÍCIES

A composição química da superfície de um sólido difere, com freqüência significativamente, daquela do interior ou volume total do sólido. Neste texto, até agora, focalizamos métodos analíticos que fornecem informações apenas sobre a composição do volume total dos sólidos. Em certas áreas da ciência e engenharia, no entanto, a composição química da camada superficial de um sólido é de importância muito maior que a composição do volume total do material.

Os métodos espectroscópicos de superfície fornecem informação *química*, tanto qualitativa como quantitativa, sobre a composição da camada superficial de um sólido, tendo de alguns a dezenas de ångstrons de espessura. Nesta seção, descreveremos cinco dentre as técnicas espectroscópicas mais usadas.[1]

21B-1 Técnica Geral em Espectroscopia de Superfícies

A Figura 21-1 ilustra o modo geral como um exame espectroscópico de uma superfície é realizado. A amostra sólida é irradiada com um *feixe primário* constituído de fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras. O impacto desse feixe sobre a superfície provoca a formação de um *feixe secundário*, também consistindo de fótons, elétrons, moléculas ou íons da superfície do sólido. Note que o tipo de partícula que constitui o feixe primário não é necessariamente o mesmo que a partícula do feixe secundário. O feixe secundário, que resulta de espalhamento, remoção (*sputtering*, em inglês) ou emissão, é então estudado por uma série de métodos espectroscópicos.

Os métodos de superfície mais efetivos são aqueles nos quais o feixe primário, o feixe secundário ou ambos são constituídos de elétrons, íons ou moléculas e não fótons, porque essa limitação assegura que as medidas estão restritas à superfície de uma amostra e não ao seu volume total. Por exemplo, a penetração máxima de um feixe de elétrons ou íons de 1 keV é de aproximadamente 25 Å, enquanto a profundidade de penetração de um feixe de fótons da mesma energia é cerca de 10^4 Å. Assim, em métodos que envolvem dois feixes de fótons, como fluorescência de raios X, Raman ressonante ou espectroscopia de reflexão no infravermelho, uma precaução considerável precisa ser tomada para se limitar as medidas a uma camada superficial. Embora o estudo de superfícies por esses métodos seja possível, evitar-se a interferência do volume total é freqüentemente problemático. Não consideraremos aqui métodos baseados em dois feixes de fótons.

[1] Para uma descrição detalhada de várias técnicas espectroscópicas, veja *Spectroscopy of Surfaces*, R. G. H. Clark and R. E. Hester, Eds. New York: Wiley, 1988.

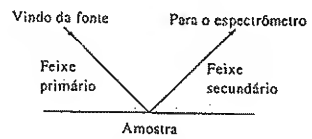


Figura 21-1 Esquema geral para a espectrometria de superfícies. Os feixes podem ser de fótons, elétrons ou íons.

Métodos Espectroscópicos para Superfícies

Hercules e Hercules listaram cerca de duas dúzias de técnicas espectroscópicas para superfícies que foram desenvolvidas nas últimas quatro décadas e as classificaram baseando-se nas naturezas dos feixes primário e secundário.[2] Seis das mais usadas dentre esses métodos espectroscópicos, as quais descreveremos nesta seção, estão listadas na Tabela 21-1.[3]

Amostragem de Superfícies

Independentemente do tipo de método espectroscópico de superfície que estiver sendo empregado, três tipos de métodos de amostragem são usados. O primeiro envolve a focalização do feixe primário em uma pequena área da amostra e a observação do feixe secundário. Freqüentemente, o local é escolhido visualmente com um microscópio óptico. O segundo método envolve o mapeamento da superfície, no qual uma região da superfície é varrida movendo-se o feixe primário através da mesma com um *padrão de rastreamento* empregando-se incrementos medidos e observando-se as mudanças resultantes do feixe secundário. O mapeamento pode ser linear ou bidimensional. A terceira técnica é a determinação de um *perfil de profundidade*. Aqui, um feixe de íons proveniente de um canhão de íons é usado para cavar um buraco na superfície, por *sputtering*. Durante esse processo, um feixe primário mais fino é usado para produzir um feixe secundário proveniente do centro do buraco, o que fornece dados analíticos sobre a composição superficial em função da profundidade.

Contaminação Superficial

Um problema freqüentemente encontrado em análises de superfícies é a contaminação da superfície sob análise por adsorção de componentes da atmosfera, como oxigênio, água ou dióxido de carbono. Mesmo sob vácuo, esse tipo de contaminação acontece em tempo relativamente curto. Por exemplo, a uma pressão de 10^{-6} torr, observou-se que uma superfície limpa fica recoberta por uma monocamada de

[2] D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, 1984, *61*, 403.

[3] Para a revisão de alguns dos métodos mais importantes, veja D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1177A; D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, 1984, *61*, 403, 483, 592.

TABELA 21-1 Alguns Tipos Comuns de Métodos Espectroscópicos para a Análise de Superfícies

Método e Acrônimo Comum	Feixe primário	Feixe secundário
Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), ou Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA)	Fótons de raios X	Elétrons
Espectroscopia Eletrônica Auger (AES)	Elétrons, ou fótons de raios X	Elétrons
Espectroscopia Fotoeletrônica Ultravioleta (UPS)	Fótons UV	Elétrons
Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS)	Íons	Íons
Espectroscopia de Massa com Sonda Laser (LMMS)	Fótons	Íons
Microssonda Eletrônica (EM)	Elétrons	Fótons de raios X

moléculas do gás em apenas 3 s. A 10^{-8} torr, o recobrimento ocorre em cerca de 1 h. A 10^{-10} torr, 10 h são necessárias.[4] Como conseqüência dos problemas de adsorção, é preciso tomar providências para se limpar a superfície da amostra, o que normalmente é feito dentro da câmara usada para irradiá-la. A limpeza pode envolver aquecimento da amostra à alta temperatura, impacto de íons de gás inerte de um canhão eletrônico, raspagem mecânica ou polimento da amostra com um abrasivo, banho ultra-sônico da amostra em vários solventes e banho da amostra em atmosfera redutora para remover óxidos.

Além da contaminação atmosférica, devemos considerar que o próprio feixe primário pode alterar a superfície, enquanto a medida é processada. Os danos causados pelo feixe primário dependem dos momentos das partículas do feixe primário; assim, dentre os feixes listados na Tabela 21-1, os íons são os mais danosos e fótons os menos.

21B-2 Espectroscopia Eletrônica

Os primeiros três métodos listados na Tabela 21-1 estão baseados na análise de elétrons emitidos, produzidos por vários feixes incidentes. Aqui, o sinal do analito consiste de um feixe de elétrons em vez de fótons. As medidas espectrométricas então consistem na determinação da potência deste feixe em função da energia (ou freqüência $h\nu$) dos elétrons. Esse tipo de espectroscopia é chamado *espectroscopia eletrônica*.

Embora os princípios básicos da espectroscopia eletrônica tenham sido bem-compreendidos há um século atrás, a aplicação generalizada dessa técnica a problemas químicos não aconteceu até recentemente. Um fator importante que inibiu os estudos neste campo foi a falta da tecnologia de engenharia necessária para se realizar medidas espectrais de alta resolução em elétrons com energias variando de alguns décimos até vários milhares de elétron-volts. No final dos anos 1960, essa tecnologia havia sido desenvolvida e espectrômetros eletrônicos comerciais começaram a aparecer no mercado. Assim, ocorreu um crescimento explosivo de publicações devotadas à espectroscopia eletrônica.[5]

[4] D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, 1984, *61*, 403

No estudo de superfícies, são encontrados três tipos de espectroscopia eletrônica. O tipo mais comum, baseado na irradiação da superfície da amostra com radiação de raios X monocromática, é chamado de *espectroscopia fotoeletrônica de raios X* (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*). Essa técnica também é chamada de *espectroscopia eletrônica para análise química* (em inglês, ESCA – *electron spectroscopy for chemical analysis*). Muito do material neste capítulo é dedicado à XPS. O segundo tipo de espectroscopia eletrônica é a *espectroscopia eletrônica Auger* (em inglês AES – *Auger electron spectroscopy*). Mais comumente, os espectros Auger são excitados por um feixe de elétrons, embora raios X sejam também usados. A espectroscopia Auger é discutida na Seção 21B-4. O terceiro tipo de espectroscopia eletrônica é a *espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta* (em inglês UPS – *ultraviolet photoelectron spectroscopy*). Aqui, um feixe monocromático de radiação ultravioleta causa a ejeção de elétrons do analito. Este tipo de espectroscopia eletrônica não é tão comum como os outros dois e não iremos discuti-lo em profundidade.

A espectroscopia eletrônica é uma ferramenta poderosa para a identificação de todos os elementos da tabela periódica, com exceção de hidrogênio e hélio. Mais importante ainda, o método permite a determinação do estado de oxidação de um elemento e o tipo de espécie a qual ele está ligado. Finalmente, a técnica fornece informações úteis sobre as estruturas eletrônicas de moléculas.

A espectroscopia eletrônica tem sido aplicada com sucesso a gases e sólidos e, mais recentemente, a soluções e líquidos. Devido ao pequeno poder de penetração dos elétrons, no entanto, esse método fornece informações sobre sólidos que está restrita apenas a uma camada superficial com poucas camadas atômicas de espessura (20 a 50 Å). Normalmente, a composição dessas camadas é significativamente diferente da composição média da amostra toda. De fato, as aplicações mais atuais e importantes da espectroscopia eletrônica estão na análise qualitativa de superfícies de sólidos, como metais, ligas, semicondutores e catalisadores heterogêneos. A análise quantitativa por espectroscopia de elétrons tem aplicações um tanto limitadas.

[5] Referências que incluem *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, 4 Vols, C. R. Brundle and A. D. Baker, Eds. New York: Academic Press, 1977-81; P. K. Ghosh, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*. New York: Wiley, 1983; *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah, Eds. New York: Wiley, 1983; G. Margaritondo and J. E. Rowe, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 8, Chapter 17. New York: Wiley, 1986.

21B-3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

É importante enfatizar a diferença fundamental entre espectroscopia eletrônica (XPS e AES) e os outros tipos de espectroscopia que já encontramos. Na espectroscopia eletrônica, a energia cinética dos elétrons é registrada. O espectro então consiste de um gráfico de número de elétrons emitidos, ou potência do feixe de elétrons, em função da energia (ou freqüência ou comprimento de onda) dos elétrons emitidos (ver Figura 21-2).

Princípios da XPS

O uso pioneiro da XPS foi feito pelo físico sueco K. Siegbahn, que depois recebeu o Prêmio Nobel pelo seu trabalho.[6] Siegbahn escolheu denominar a técnica de espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) porque, em contraste com as duas outras espectroscopias de elétrons, a XPS fornece não apenas informações sobre a composição atômica da amostra, mas também sobre a estrutura e o estado de oxidação dos compostos examinados. A Figura 21-3 é uma representação esquemática do processo físico envolvido na XPS. As três linhas inferiores rotuladas de E_b, E_b', e E_b'' representam as energias dos elétrons das camadas internas K e L de um átomo. As três linhas superiores representam alguns dos níveis de energia da camada externa ou elétrons de valência. Como mostrado na figura, um dos fótons de um feixe monocromático de raios X de energia conhecida $h\nu$ desloca um elétron e^- de um orbital K, E_b. A reação pode ser representada como

$$A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^- \qquad (21\text{-}1)$$

onde A pode ser um átomo, uma molécula ou um íon e A^{+*} é um íon excitado eletronicamente com uma carga positiva maior que A.

A energia cinética do elétron emitido E_c é medida em um espectrômetro de elétrons. A *energia de ligação* do elétron E_b pode então ser calculada pela equação

$$E_b = h\nu - E_c - w \qquad (21\text{-}2)$$

Nesta equação, w é a assim chamada *função de trabalho* do espectrômetro, um fator que corrige pelo ambiente eletrostático no qual o elétron é formado e medido. Vários métodos são disponíveis para se determinar o valor de w. A energia de ligação de um elétron é característica do átomo e do orbital a partir do qual o elétron foi emitido.

A Figura 21-2 mostra um espectro de XPS de baixa resolução ou exploratório, consistindo de um gráfico da taxa de contagem de elétrons em função da energia de ligação E_b. O analito consistia de um composto orgânico contendo seis elementos. Com exceção do hidrogênio, podem ser observados picos bem-separados para cada um dos elementos. Adicionalmente, um pico de oxigênio está presente, sugerin-

[6] Para monografias sobre XPS, veja K. Siegbahn, *et al.*, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy*. Upsala: Olmquist and Wiksells, 1967, and *XPS Applied to Free Molecules*. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1969; P. K. Ghosh, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*. New York: Wiley, 1983; T. L. Barr, *Modern XPS*. Boca Raton: CRC Press, 1994. Para uma descrição breve da história da XPS, veja K. Siegbahn, *Science*, 1981, *217*, 111.

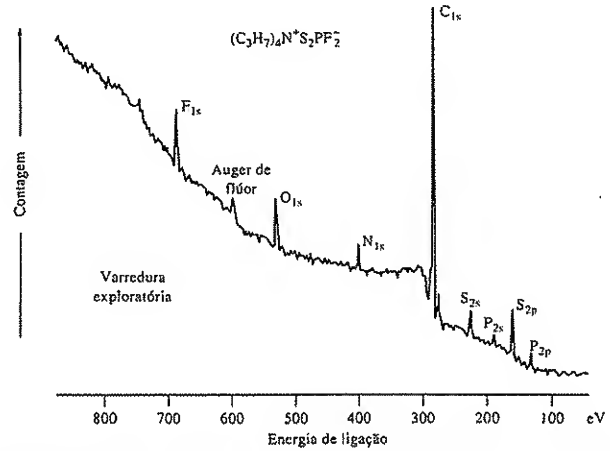


Figura 21-2 Espectro fotoeletrônico de raios X de difluoroditiofosfato de tetrapropilamônio. Os picos estão designados de acordo com os elementos e orbitais de onde os elétrons emitidos se originam.

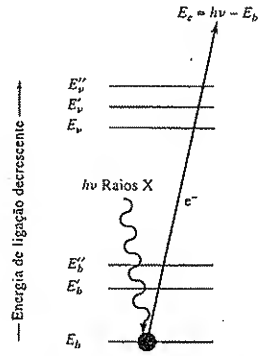


Figura 21-3 Representação esquemática do processo de ESCA. O feixe incidente é de fótons de raios X monoenergéticos. O feixe emitido é constituído de elétrons.

do que ocorreu oxidação superficial do composto. Observe que, como esperado, as energias de ligação para elétrons 1*s* aumentam com o número atômico devido à maior carga do núcleo. Note também que mais de um pico para um dado elemento pode ser observado; assim, tanto picos para elétrons 2*s* como 2*p* de enxofre e fósforo podem ser vistos. A alta contagem de fundo surge porque, associado a cada pico característico, existe uma cauda devido a elétrons ejetados que perderam parte de suas energias por colisões inelásticas dentro da amostra sólida. Esses elétrons têm energia cinética menor que aqueles que não foram espalhados e irão assim aparecer em energias cinéticas menores ou energias de ligação maiores (Equação 21-2). É evidente, na Figura 21-2, que a XPS fornece um meio de identificação qualitativa dos elementos presentes nas superfícies de sólidos.

Instrumentação

Instrumentos para espectroscopia eletrônica são oferecidos por talvez uma dúzia de fabricantes. Esses produtos diferem consideravelmente nos tipos de componentes, configurações e custos. Alguns são projetados para um único tipo de aplicação, como XPS, enquanto outros podem ser adaptados às espectroscopias Auger e fotoeletrônica no ultravioleta com a compra de acessórios adequados. Todos são caros (300 mil a 900 mil dólares).[7]

Os espectrômetros eletrônicos são constituídos de componentes cujas funções são análogas às encontradas nos instrumentos de espectroscopia óptica. Esses componentes incluem: (1) fonte; (2) suporte de amostra; (3) um analisador, que tem a mesma função de um monocromador; (4) detector; (5) processador de sinal e apresentação de resultados. A Figura 21-4 mostra um arranjo típico desses componentes. Os espectrômetros de elétrons geralmente requerem sistemas de vácuo elaborados para reduzir a pressão em todos os componentes para a faixa de 10^{-5} a 10^{-10} torr.[8]

Fontes. As fontes de raios X mais simples para espectrômetros de XPS são tubos de raios X equipados com alvos de magnésio ou alumínio e filtros apropriados. As linhas Kα desses dois elementos têm larguras de banda consideravelmente menores (0,8 a 0,9 eV) que as dos alvos de números atômicos maiores; bandas estreitas são desejáveis, uma vez que elas levam a resoluções melhores.

Instrumentos de XPS relativamente sofisticados, como o mostrado na Figura 21-4, usam um monocromador de cristal (Seção 12B-3) para produzir um feixe de raios X com largura de banda de 0,3 eV. Os monocromadores eliminam a radiação de fundo de *Brehmsstrahlung*, melhorando assim as relações sinal-ruído. Eles também permitem que pontos muito menores da superfície sejam observados.

Suportes de Amostra. Amostras sólidas são montadas em uma posição fixa, a mais próxima possível da fonte de fótons ou elétrons e da fenda de entrada do espectrômetro (ver Figura 21-4). Para evitar a atenuação do feixe de elétrons, o compartimento de amostra precisa ser evacuado a uma pressão de 10^{-5} torr ou menor. Freqüentemente, no entanto, vácuos muito melhores (10^{-9} a 10^{-10} torr) são necessários para evitar a contaminação da superfície da amostra por substâncias, como oxigênio ou água, que com ela reagem ou por ela são adsorvidas.

Amostras gasosas escoam para a região de amostra por uma fenda de largura apropriada resultando em uma pressão de talvez 10^{-2} torr. Pressões altas causam atenuação excessiva do feixe de elétrons devido a colisões inelásticas; por outro lado, se a pressão de amostra for muito baixa, obtém-se sinais fracos.

Analisadores. A maioria dos espectrômetros eletrônicos modernos são do tipo hemisférico no qual o feixe de elétrons é defletido por um campo eletromagnético de forma tal que os elétrons desenvolvem trajetórias curvas (veja figura 21-4). O raio de curvatura é dependente da energia cinética do elétron e da intensidade do campo magnético. Variando-se o campo magnético, os elétrons de energias cinéticas diferentes podem ser focalizados sobre o detector.

Em geral, as pressões no analisador de um espectrômetro eletrônico são mantidas em ou abaixo de 10^{-5} torr.

Transdutores. A maioria dos espectrômetros eletrônicos modernos está baseada em multiplicadores de elétrons de canal de estado sólido, que consistem de tubos de vidro dopados com chumbo ou vanádio. Quando um potencial de vários quilovolts é aplicado a esses materiais, uma cascata ou pulsos de 10^6 a 10^8 elétrons é produzido para cada elétron incidente. Os pulsos são então contados eletronicamente. Vários fabricantes oferecem atualmente transdutores de

[7] Para uma revisão útil dos recentes desenvolvimentos na espectroscopia eletrônica, veja J. A. Gardella Jr., *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 589A.

[8] As especificações para vários instrumentos comerciais são apresentadas em D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 675A.

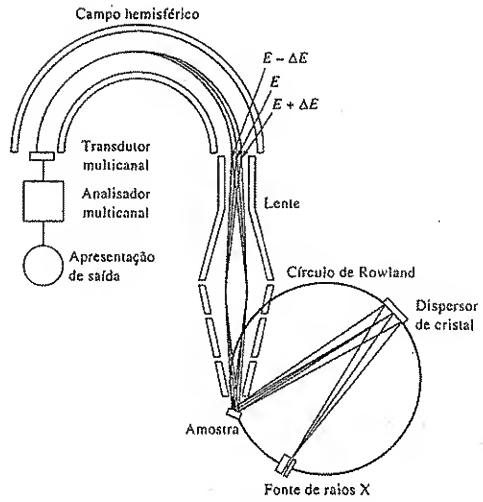


Figura 21-4 Princípio de um instrumento moderno de ESCA (HP 5950 A) usando uma fonte de raios X monocromática e um espectrômetro de campo hemisférico.

elétrons multicanais bidimensionais que são análogos em construção e aplicação aos detectores fotônicos multicanais descritos na Seção 7E-3. Aqui, a resolução de todos elementos de um espectro eletrônico são monitorados e os dados armazenados em um computador para serem apresentados subseqüentemente em um *mostrador*. As vantagens de tal sistema são similares àquelas obtidas com transdutores fotônicos multicanal.

Aplicações da XPS

A espectroscopia eletrônica para análise química fornece informação qualitativa e quantitativa sobre a composição elementar da matéria, particularmente de superfícies sólidas. Ela também fornece informação estrutural relevante.[9]

Análise Qualitativa. Um espectro de XPS de baixa resolução e varredura ampla (freqüentemente chamado de espectro exploratório), como o mostrado na Figura 21-2, serve como base para a determinação da composição de amostras. Com o uso de uma fonte K_α de alumínio ou magnésio, todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio, emitem elétrons internos com energias de ligação características. Tipicamente um espectro exploratório engloba uma faixa de energia cinética de 250 a 1.500 eV, o que corresponde a energias de ligação de 0 a 1.250 eV. Cada elemento na tabela periódica tem um ou mais níveis de energia que irão resultar no aparecimento de picos nesta região. Em muitos casos, os picos são bem-resolvidos e levam à identificação positiva, uma vez que o elemento esteja presente em concentrações acima de 0,1%. Ocasionalmente, superposição de picos é encontrada, como é o caso de 1*s* de O/3d de Sb ou 2*s*, 2*p* de Al/3*s*, 3*p* de Cu. Normalmente, problemas devido à superposição espectral podem ser resolvidos investigando-se outras regiões espectrais para encontrar picos adicionais. Freqüentemente, picos resultantes de elétrons Auger são encontrados em espectros XPS (ver, por exemplo, o pico em cerca de 610 eV na Figura 21-2). Tais picos são facilmente identificados comparando-se espectros produzidos por duas fontes de raios X (normalmente K_α de magnésio e alumínio). Os picos Auger ficam inalterados na escala de energia cinética, enquanto os picos fotoelétricos são deslocados. A razão para este comportamento dos elétrons Auger ficará clara na Seção 21B-4.

Deslocamentos Químicos e Estados de Oxidação. Quando um dos picos em um espectro exploratório é examinado em condições de alta resolução de energia, observa-se que a posição do máximo depende em pequena escala do ambiente químico do átomo responsável pelo pico, isto é, variações no número de elétrons de valência e o tipo de ligações que eles formam influenciam as energias de ligação dos elétrons internos. O efeito do número de elétrons de valência e, portanto, do estado de oxidação é demonstrado pelos dados para vários elementos mostrados na Tabela 21-2. Note que, em cada caso, as energias de ligação aumentam à medida que o estado de oxidação fica mais positivo. Esse *deslocamento*

[9] Para revisões de aplicações de XPS (bem como de AES) veja, N. H. Turner and J. A. Schreifels, *Anal. Chem.*, 1996, *68*, 309R; 1994, *66*, 163R; 1992, *64*, 302R; 1990, *62*, 113R; 1988, *60*, 377R.

TABELA 21-2 Deslocamentos Químicos em Função do Estado de Oxidação[a]

Elemento[b]	Estado de Oxidação									
	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Nitrogênio (1*s*)	—	*0[c]	—	+4,5[d]	—	+5,1	—	+8,0	—	—
Enxofre (1*s*)	−2,0	—	*0	—	—	—	+4,5	—	+5,8	—
Cloro (2*p*)	—	*0	—	—	—	+3,8	—	+7,1	—	+9,5
Cobre (1*s*)	—	—	*0	+0,7	+4,4	—	—	—	—	—
Iodo (4*s*)	—	*0	—	—	—	—	—	+5,3	—	+6,5
Európio (3*d*)	—	—	—	—	*0	+9,6	—	—	—	—

[a]Todos os deslocamentos estão em elétron-volts medidos em relação aos estados de oxidação indicados por (*) (reproduzido com permissão de D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1970, *42*, 28A. Copyright 1970 American Chemical Society)
[b]Tipos de elétrons dados entre parênteses.
[c]O zero arbitrário para a medida é o nitrogênio da extremidade em NaN_3.
[d]Nitrogênio central em NaN_3.

químico pode ser explicado supondo-se que a atração do núcleo sobre um elétron interno diminuia com a presença de elétrons externos. Quando um desses elétrons é removido, a carga efetiva sentida pelo elétron interno é aumentada, resultando, assim, em um aumento na energia de ligação.

Uma das mais importantes aplicações da XPS tem sido na identificação dos estados de oxidação de elementos contidos em várias espécies de compostos inorgânicos.

Deslocamentos Químicos e Estrutura. A Figura 21-5 ilustra o efeito da estrutura na posição dos picos de um elemento. Cada pico corresponde ao elétron 1*s* do átomo de carbono localizado diretamente sobre ele na fórmula estrutural. Aqui, os deslocamentos nas energias de ligação podem ser racionalizados levando-se em conta os efeitos dos vários grupos funcionais na carga nuclear efetiva sentida pelo elétron interno 1*s*. Por exemplo, de todos os grupos ligados, os átomos de flúor têm a maior capacidade de remover densidade eletrônica do átomo de carbono. A carga nuclear efetiva sentida pelo elétron 1*s* do carbono é portanto máxima, assim como a energia de ligação.

A Figura 21-6 indica a posição dos picos de enxofre nos seus diferentes estados de oxidação e em vários tipos de compostos orgânicos. Os dados na linha de cima demonstram claramente o efeito do estado de oxidação. Note também nas quatro últimas linhas que a XPS distingue entre dois átomos de enxofre contidos em um único íon ou molécula. Assim, dois picos são observados para o íon tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$), sugerindo estados de oxidação diferentes para os dois átomos de enxofre do mesmo.

Os espectros de XPS fornecem não apenas informação qualitativa sobre os tipos de átomos presentes em um composto, mas também o número relativo de cada tipo. Assim, o espectro 1*s* de nitrogênio para o azoteto de sódio ($Na^+N_3^-$) é constituído de dois picos com áreas relativas na razão de 2:1, correspondendo aos dois nitrogênios das extremidades e o nitrogênio central, respectivamente.

É interessante apontarmos novamente que os fotoelétrons produzidos em XPS são incapazes de passar por mais que 10 a 50 Å de um sólido. Assim, as aplicações mais importantes da espectroscopia eletrônica e da espectroscopia de microssonda de raios X, ocorrem para se conseguir informações sobre superfícies. Exemplos de alguns desses usos

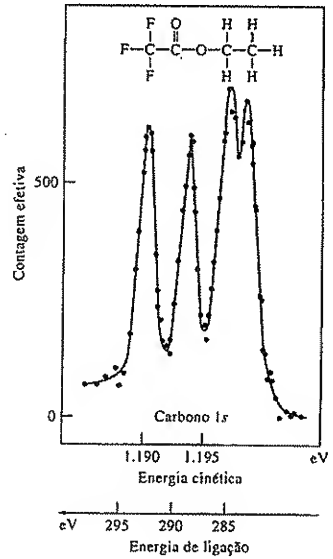


Figura 21-5 Espectro fotoeletrônico de raios X para elétrons 1*s* dos carbonos do trifluoroacetato de etila (*de K. Siegbahn* et al., ESCA: Atomic, Molecular and Solid-State Studies by Means of Electron Spectroscopy, *p. 21, Upsala: Almquist and Wiksells, 1967; com permissão*)

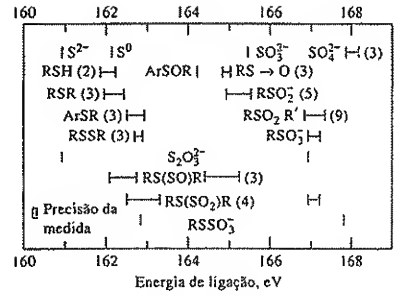


Figura 21-6 Tabela de correlação para energias de ligação de elétrons 2*s* de enxofre. Os números entre parênteses indicam o número de compostos examinados (*reproduzido com permissão de D.M. Hercules*, Anal. Chem., *1970*, *42(1), 35 A. Copyright 1970, American Chemical Society*)

incluem identificação de sítios ativos e de envenenamento em superfícies catalíticas, determinação de contaminantes superficiais em semicondutores, análises da composição da pele humana e estudos de camadas superficiais de óxidos em metais e ligas.

É também evidente que o método tem um potencial substancial na elucidação de estruturas químicas (ver Figuras 21-5 e 21-6); a informação obtida parece ser comparável à de NMR ou espectroscopia no infravermelho. Um atributo notável da XPS é a sua capacidade de distinguir entre diferentes estados de oxidação de um elemento.

É interessante notarmos que a informação obtida por XPS deve estar também presente no sinal de absorção de um espectro de absorção de raios X de um composto. A maioria dos espectrômetros de raios X, no entanto, não apresenta resolução suficiente para permitir a pronta extração da informação estrutural.

Aplicações Quantitativas. Embora vários autores tenham divulgado o uso de XPS para determinações quantitativas da composição elementar de vários materiais orgânicos e inorgânicos, o método não tem encontrado aplicação ampla para este propósito.[10] Tanto intensidades como áreas de picos têm sido usadas como parâmetro analítico, com a relação entre estas quantidades e a concentração sendo estabelecida empiricamente. Freqüentemente, padrões internos têm sido recomendados. Precisões relativas de 3 a 10% têm sido divulgadas. Para análises de sólidos e líquidos, é necessário supor-se que a composição da superfície da amostra seja igual à composição do volume total. Para muitas aplicações, essa suposição pode levar a erros significativos.

[10] Para uma revisão das aplicações quantitativas da XPS e espectroscopia Auger, veja K. W. Nebesny, B. L. Maschhoff, and N. R. Armstrong, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 469A.

21B-4 Espectroscopia Eletrônica Auger[11]

Em contraste com a XPS, a espectroscopia eletrônica Auger baseia-se em um processo de duas etapas, no qual a primeira envolve a formação de um íon eletronicamente excitado A^{+*}, expondo o analito a um feixe de elétrons ou às vezes raios X. Com raios X, a reação é aquela mostrada na Equação 21-1 ocorre; para um feixe de elétrons, a reação de excitação pode ser escrita como

$$A + e_i^- \rightarrow A^{+*} + e_i'^- + e_A^- \qquad (21\text{-}3)$$

onde e_i^- representa um elétron incidente proveniente da fonte, $e_i'^-$ representa o mesmo elétron após ele ter interagido com A e perdido parte de sua energia e e_A^- representa um elétron que foi ejetado de um dos orbitais internos de A.

Conforme mostrado nas Figuras 21-7 a e 21-7 b, a relaxação do íon excitado A^{+*} pode ocorrer de dois modos:

$$A^{+*} \rightarrow A^{++} + e_A^- \qquad (21\text{-}4)$$

ou

$$A^{+*} \rightarrow A^{+} + h\nu_f \qquad (21\text{-}5)$$

Aqui, e_A^- corresponde a um elétron Auger, enquanto $h\nu_f$ representa um fóton fluorescente.

O processo de relaxação descrito pela Equação 21-5 pode ser reconhecido como a fluorescência de raios X, que foi descrita em um capítulo anterior. Note que a energia da radiação fluorescente $h\nu_f$ é independente da energia de excitação. Assim, radiação policromática pode ser usada para a etapa de excitação. A emissão Auger, mostrada pela Equação 21-4, é um processo no qual a energia liberada na relaxação resulta na ejeção de um elétron (um elétron Auger e_A^-) com energia cinética E_c. Note que a energia do elétron Auger é *independente* da energia do fóton ou elétron que criou inicialmente a vacância no nível de energia E_b. Assim, como na espectroscopia de fluorescência, uma fonte monoenergética *não é* necessária para a excitação. É esta independência dos picos Auger com relação à energia incidente que torna possível ao químico diferenciar entre o pico Auger e os picos de XPS em um espectro.

A energia cinética do elétron Auger é a diferença entre a energia liberada na relaxação do íon excitado ($E_b - E_b'$) e a energia necessária para remover o segundo elétron do seu orbital (E_b'). Assim,

$$E_c = (E_b - E_b') - E_b' = E_b - 2E_b' \qquad (21\text{-}6)$$

As emissões Auger são descritas em termos do tipo de transição de orbital envolvida na produção do elétron. Por exemplo, uma transição Auger KLL envolve uma remoção inicial de um elétron K seguida por uma transição de um elétron L ao orbital K com a ejeção simultânea de um segundo elétron L. Outras transições comuns são LMM e MNN.

[11] Veja M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie, and J. F. Tyson, *Auger Electron Spectroscopy*. New York: Wiley, 1985.

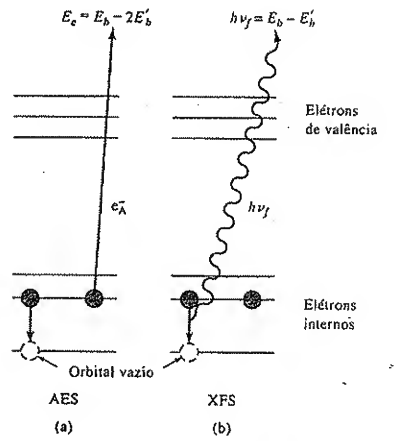


Figura 21-7 Representação esquemática da fonte de (a) emissão de elétrons Auger e (b) fluorescência de raios X que compete com a emissão Auger.

Do mesmo modo que espectros de XPS, os espectros Auger consistem de uns poucos picos característicos na região de 20 a 1.000 eV. A Figura 21-8 mostra espectros Auger típicos obtidos em duas amostras de uma liga com 70% cobre/30% níquel. Note que a derivada da velocidade de contagem em função da energia cinética do elétron, $dN(E)/dE$, serve como ordenada. Os espectros de derivada são o padrão na espectroscopia Auger, para enfatizar os pequenos picos e reprimir o efeito da radiação de fundo dos elétrons espalhados, que é grande e que varia lentamente. Observe também que os picos são bem-separados, tornando a identificação qualitativa muito fácil.

A emissão Auger e a fluorescência de raios X (Figura 21-7) são processos competitivos e as suas velocidades relativas dependem do número atômico do elemento envolvido. Números atômicos altos favorecem a fluorescência, enquanto a emissão Auger predomina em átomos de números atômicos baixos. Como conseqüência, a fluorescência de raios X não é um método muito sensível para a detecção de elementos com números atômicos menores que aproximadamente 10.

As espectroscopias Auger e de fotoelétrons fornecem informações semelhantes sobre a composição da matéria. Os métodos tendem a ser complementares em vez de competitivos, com a espectroscopia Auger sendo, no entanto, mais confiável e eficiente para certas aplicações e a XPS para outras. Como mencionado anteriormente, a maioria dos fabricantes de instrumentos reconhece a natureza complementar de Auger e XPS, tornando possível ambos os tipos de medida em um único instrumento.

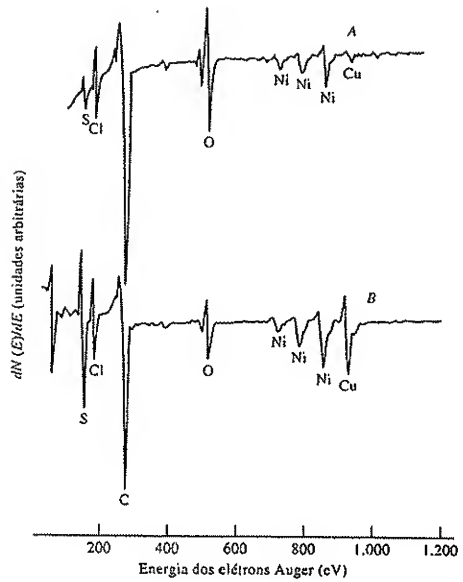


Figura 21-8 Espectros eletrônicos Auger de uma liga 70% cobre/30% níquel. *A*, apassivada por oxidação anódica; *B*, não-apassivada (*adaptada de G.E. McGuire* et al., *J. Electrochem. Soc., 1978, 125, 1802. Reproduzida com permissão do editor, The Electrochemical Society, Inc*)

As potencialidades particulares à espectroscopia Auger são a sua sensibilidade para átomos de número atômico baixo, efeitos de matriz mínimos e, acima de tudo, a sua alta resolução espacial, o que permite um exame detalhado de superfícies de sólidos. A alta resolução espacial aparece porque o feixe primário é constituído de elétrons, os quais podem ser melhor focalizados que os raios X. Até o presente, a espectroscopia Auger não tem sido amplamente usada para fornecer os tipos de informação estrutural e de estado de oxidação que foram descritas para a XPS. A análise quantitativa por este método é difícil.

Instrumentação

A instrumentação de AES é semelhante à de XPS, exceto que a fonte é normalmente um *canhão de elétrons* em vez de um tubo de raios X. Um esquema do tipo mais comum de canhão de elétrons está na Figura 21-9. Esta fonte consiste de um filamento de tungstênio aquecido que tem normalmente cerca de 0,1 mm de diâmetro e é dobrado na forma de grampo, com uma ponta em forma de V. O filamento catódico é mantido em um potencial de 1 a 50 kV em relação ao ânodo existente no canhão. Circundando o filamento há uma tampa feita com uma grade metálica, ou *cilindro de*

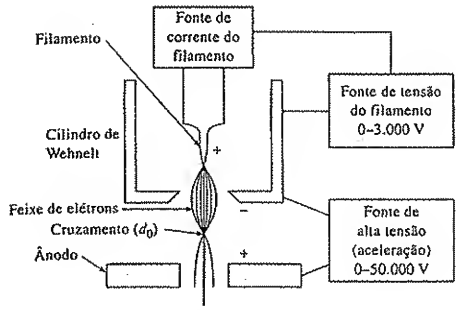


Figura 21-9 Diagrama de blocos de uma fonte com filamento de tungstênio.

Wehnelt, que tem potencial negativo em relação ao filamento. O efeito do campo elétrico no canhão é fazer com que os elétrons convirjam em um pequeno ponto chamado de *cruzamento*, que tem diâmetro d_0.

Cátodos construídos de barras de hexaboreto de lantânio (LaB_6) são também usados em canhões de elétrons quando uma fonte de maior intensidade é desejada. Esse tipo de fonte é caro e requer um sistema de vácuo melhor para prevenir a formação de óxidos, o que causa rápida deterioração da eficiência da fonte. Um terceiro tipo de fonte está baseado em um processo chamado *emissão por campo*. A fonte é um cátodo de tungstênio ou carbono com uma forma que apresenta uma ponta muito fina (100 nm ou menor). Quando esse tipo de cátodo é colocado em um alto potencial, o campo elétrico na ponta é tão intenso ($> 10^7$ V/cm) que elétrons são produzidos por um "processo de tunelamento", no qual não é necessária energia térmica para libertar os elétrons da barreira de potencial que normalmente evita a sua emissão. As fontes de emissão por campo fornecem um feixe de elétrons que normalmente tem um diâmetro de cruzamento de apenas 10 nm, comparado com 10 μm para barras de LaB_6 e 50 μm para grampos de tungstênio. As desvantagens desse tipo de fonte são sua fragilidade e o fato que ela também requer um vácuo melhor do que uma fonte normal de filamento.

Os canhões de elétrons produzem um feixe de elétrons com energias de 1 a 10 keV, o qual pode ser focalizado na superfície de uma amostra para estudos de elétrons Auger. Uma das vantagens especiais da espectroscopia Auger é a sua capacidade de varredura de superfícies sólidas com resolução espacial muito alta. Normalmente, feixes de elétrons com diâmetros que variam de 500 a 5 μm são usados para este propósito. Canhões produzindo feixes de aproximadamente 5 μm são chamados *microssondas Auger* e são usados para varreduras de superfícies sólidas com a finalidade de detectar e determinar as composições elementares de não-homogeneidades.

Aplicações da Espectroscopia Eletrônica Auger

Análise Qualitativa de Superfícies Sólidas. Tipicamente, um espectro Auger é obtido bombardeando-se uma pequena área de uma superfície (diâmetro de 5 a 500 μm) com um feixe de elétrons proveniente de um canhão. Um espectro eletrônico derivativo, como o mostrado na Figura 21-8, é então obtido com um analisador. Uma vantagem da espectroscopia Auger em estudos de superfícies é que os elétrons Auger de baixa energia (20 a 1.000 eV) conseguem penetrar apenas algumas camadas atômicas (3 a 20 Å) do sólido. Assim, enquanto os elétrons provenientes de canhões penetram a uma profundidade consideravelmente maior abaixo da superfície, apenas os elétrons Auger das primeiras quatro ou cinco camadas atômicas escapam para chegar ao analisador. Conseqüentemente, um espectro Auger certamente reflete a verdadeira composição da *superfície* de sólidos.

Os dois espectros Auger da Figura 21-8 são de amostras de uma liga 70% cobre/30% níquel, que é freqüentemente usada para estruturas nas quais a resistência de corrosão à água salgada é necessária. A resistência à corrosão dessa liga é marcadamente aumentada por uma oxidação anódica preliminar em uma solução concentrada de cloreto. A Figura 21-8 A é o espectro de uma superfície de liga que foi *apassivada* desse modo. O espectro *B* é de outra amostra da liga, para a qual o potencial anódico de oxidação não foi suficiente para causar uma apassivação significativa. Os dois espectros revelam claramente as diferenças químicas entre as duas amostras, o que explica a maior resistência à corrosão da primeira. Primeiramente, a razão cobre/níquel na camada superficial da amostra não-apassivada é aproximadamente igual à do volume total, enquanto que, no material apassivado, os picos de níquel se sobrepõem completamente ao pico de cobre. Mais ainda, a razão oxigênio/níquel na amostra apassivada é próxima daquela de níquel anodizado puro, o qual também tem uma alta resistência à corrosão. Assim, a resistência à corrosão da liga parece resultar da criação de uma superfície que é principalmente constituída de óxido de níquel. A vantagem da liga sobre níquel puro é o seu custo significativamente menor.

Perfis de Profundidade de Superfícies. A determinação de perfis de profundidade envolve a determinação da composição elementar de uma superfície enquanto esta é desgastada (perfurada) por um feixe de íons de argônio. Tanto XPS como a espectroscopia Auger podem ser usadas para a detecção elementar, embora a última seja a mais comum. A Figura 21-10 mostra de forma esquemática, como o processo é realizado com uma microssonda Auger altamente focalizada; o diâmetro do feixe da microssonda é de cerca de 5 μm. Os feixes da microssonda e de perfuração são operados simultaneamente, sendo a intensidade de um ou mais picos Auger registrada em função do tempo. Uma vez que a velocidade de desgaste está relacionada ao tempo, um perfil de profundidade da composição elementar é obtido. Tal infor-

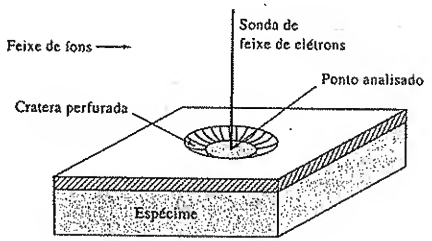


Figura 21-10 Representação esquemática do uso simultâneo de perfuração por íons e espectroscopia Auger para determinação de perfis de profundidade *(cortesia de Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN)*

mação é de importância vital em uma variedade de estudos, tais como química de corrosão, comportamento de catalisadores e propriedades de junções de semicondutores.

A Figura 21-11 dá um perfil de profundidade da liga cobre/níquel descrito na seção anterior (Figura 21-8). Aqui, a razão das intensidades dos picos de cobre e níquel é registrada em função do tempo de perfuração. A curva *A* é o perfil da amostra que foi apassivada por oxidação anódica. Nesta amostra, a razão cobre/níquel é essencialmente zero nos dez primeiros minutos de perfuração, o que corresponde a uma profundidade de cerca de 500 Å. A razão, então, cresce e se aproxima daquela de uma amostra da liga que foi limpa quimicamente, de modo que a sua composição superficial é aproximadamente a do volume total da amostra (curva *C*). O perfil para a amostra não-apassivada (curva *B*) lembra o da amostra quimicamente limpa, embora seja vista alguma evidência de um recobrimento de óxido de níquel.

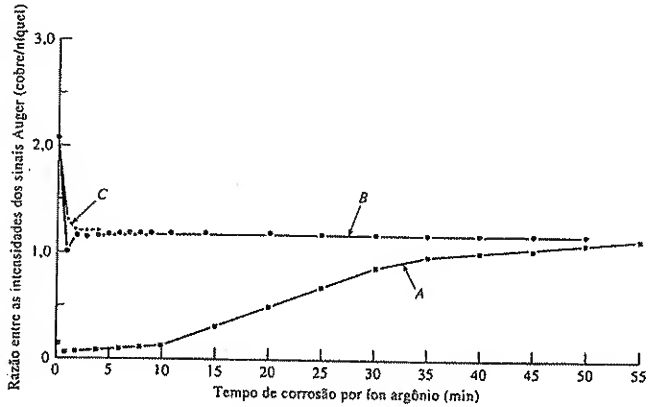


Figura 21-11 Perfis Auger de perfuração das ligas cobre/níquel mostradas na Figura 21-8; *A*, amostra apassivada; *B*, amostra não-apassivada; *C*, amostra quimicamente limpa representando a composição do volume total do material. *(adaptada de G.E. McGuire* et al., J. Electrochem. Soc., *1978*, 125, *1802. Reproduzido com permissão do editor, The Electrochemical Society, Inc)*

Varredura Linear. Varreduras lineares são usadas para caracterizar a composição da superfície de sólidos em função da distância ao longo de uma linha de 100 μm ou mais. Para esse propósito, usa-se uma microssonda Auger que produz um feixe que pode ser movido ao longo de uma superfície com um padrão reprodutível. A Figura 21-12 mostra varreduras lineares de uma superfície de um dispositivo semicondutor. Na figura superior, a amplitude relativa de um pico de oxigênio está registrada em função da distância ao longo de uma linha; a figura inferior é a mesma varredura, com o analisador ajustado para um pico de ouro.

21B-5 Espectrometria de Massa de Íons Secundários

A espectrometria de massa de íons secundários (SIMS – *secondary-ion mass spectrometry*) é o método de espectrometria de massa de superfícies mais desenvolvido, com vários fabricantes oferecendo instrumentos para esta técnica. A SIMS mostrou-se útil para a determinação de composições tanto atômicas como moleculares de superfícies sólidas.[12]

Dois tipos de instrumentos são encontrados: *analisadores de massa de íons secundários* e *analisadores de microssonda*. Ambos estão baseados no bombardeamento da superfície da amostra com um feixe de íons, como Ar^+, Cs^+, N_2^+ ou O_2^+, de 5 a 20 keV. O feixe de íons é originado em um *canhão de íons*, no qual os átomos ou moléculas gasosos são ionizados por uma fonte de impacto de elétrons. Os íons positivos são então acelerados pela aplicação de um alto potencial cc. O impacto desses íons primários provoca a remoção da camada superficial de átomos da amostra, principalmente como átomos neutros. Uma pequena fração, no entanto, forma íons secundários positivos ou negativos que são dirigidos a um espectrômetro para análise de massa.

Nos analisadores de massa de íons secundários, que servem para análise geral de superfícies e para fazer perfis em profundidade, o diâmetro do feixe de íons primário varia de 0,3 a 5 mm. Espectrômetros de dupla focalização, focalização simples, tempo de vôo e quadripolares são usados para a determinação de massa. Esses espectrômetros fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre todos os isótopos (de hidrogênio até urânio) presentes em uma superfície. Sensibilidades de 10^{-15} g ou melhores são típicas. Monitorando-se picos de um ou poucos isótopos em função do tempo, podem ser obtidos perfis de concentração com resolução de profundidade de 50 a 100 Å.

[12] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, and Applications and Trends.* New York: Wiley, 1987; W. H. Christie, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 1240A.

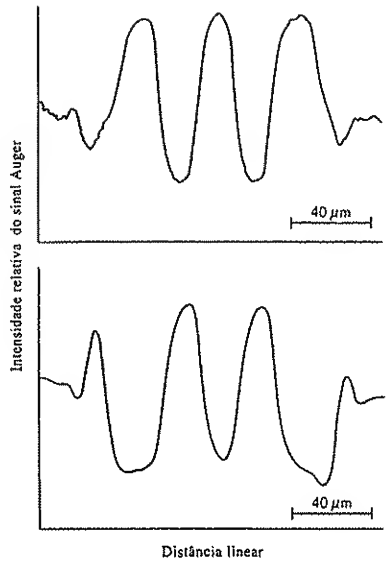


Figura 21-12 tunelamentos lineares Auger de oxigênio (acima) e ouro (abaixo) obtidas em uma superfície de um dispositivo semicondutor *(cortesia de Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN)*

Os analisadores de microssondas de íons são instrumentos mais sofisticados (e mais caros) que estão baseados em um feixe focalizado de íons primários com diâmetro de 1 a 2 μm. Esse feixe pode ser movido ao longo de uma superfície em cerca de 300 μm nas direções *x* e *y*. Um microscópio é usado para permitir um ajuste visual da posição do feixe. A análise de massa é feita com um espectrômetro de dupla focalização. Em alguns instrumentos, o feixe de íons primário passa por um espectrômetro de massa de baixa resolução adicional, de modo que apenas um tipo de íon primário bombardeia a superfície. A versão de microssonda de íons da SIMS permite estudos detalhados de superfícies sólidas.

21B-6 Espectrometria de Massa de Microssonda Laser

Espectrômetros de massa de microssonda *laser* comerciais estão atualmente disponíveis para o estudo de superfícies sólidas. Ionização e volatilização são realizadas com um *laser* Nd:YAG pulsado, o qual, após quadruplicação de freqüência, fornece um ponto com diâmetro de 0,5 μm de radiação de 266 nm. A densidade de radiação nesse ponto é de 10^{10} a 10^{11} W/cm^2. A potência do feixe pode ser atenuada até 1% por meio de um filtro óptico de 25 etapas. Um feixe, colinear ao feixe de ionização, de um segundo *laser* de baixa potência de He/Ne (λ = 633 nm) serve como iluminação, de modo que a área a ser analisada pode se escolhida visualmente. O instrumento tem uma sensibilidade extremamente alta (até 10^{-20} g), é aplicável a amostras inorgânicas ou orgânicas (incluindo biológicas), tem resolução espacial de cerca de 1 μm e produz dados em alta velocidade. Algumas aplicações típicas desse instrumento incluem a determinação da razão de concentrações Na/K em fibras nervosas de rãs, determinação da distribuição de cálcio em retinas, classificação de poeiras de amianto e carvão em minas, determinação da distribuição de flúor em tecido dental duro, análise de aminoácidos e estudo de superfície de polímeros.[13]

21B-7 Microssonda Eletrônica

No método que emprega a microssonda eletrônica, a emissão de raios X é estimulada na superfície da amostra por um feixe fino e focalizado de elétrons. A emissão de raios X resultante é detectada e analisada por um espectrômetro dispersivo de comprimento de onda ou de energia.[14]

[13] Para detalhes adicionais, veja L. Van Vaeck and R. Gijbels, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, *337*, 743, 755; E. Denoyer, R. Van Grieken, F. Adams, and D. F. S. Natusch, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 26A, 280A; R. J. Cotter, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 485A.

[14] Para uma discussão detalhada sobre este método, veja L. S. Birks, *Electron Probe Microanalysis*, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1971; K. F. J. Heinrich, *Electron Beam X-Ray Microanalysis*. New York: Van Nostrand, 1981. Para uma revisão recente do uso da microssonda de tunelamento de elétrons para análise elementar de superfícies, veja D. E. Newbury *et al.*, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 1159A, 1245A.

Instrumentos

A Figura 21-13 mostra um esquema de um sistema de microssonda eletrônica. O instrumento usa três feixes de radiação integrados, ou seja, elétrons, luz e raios X. Adicionalmente, necessita-se de um sistema de vácuo para fornecer uma pressão menor que 10^{-5} torr e um espectrômetro de raios X dispersivo em comprimento de onda ou energia (um sistema dispersivo em comprimento de onda é mostrado na Figura 21-13). O feixe de elétrons é produzido por um cátodo de tungstênio aquecido e um ânodo de aceleração (não mostrado). Duas lentes eletromagnéticas focalizam o feixe no espécime; o diâmetro do feixe situa-se entre 0,1 e 1 μm. Um microscópio óptico associado é usado para localizar a área a ser bombardeada. Finalmente, os raios X fluorescentes produzidos pelo feixe de elétrons são colimados, dispersos por um monocristal e detectados por um transdutor preenchido a gás. É necessário um esforço considerável de projeto para posicionar os três sistemas, de modo que eles não interfiram uns com os outros.

Além dos componentes anteriormente descritos, o suporte do espécime é dotado de um mecanismo através do qual a amostra pode ser movida em duas direções perpendiculares, bem como girada, permitindo assim a varredura da superfície.

Aplicações

A microssonda eletrônica fornece uma grande quantidade de informações sobre as naturezas física e química de superfícies. Ela tem aplicações importantes em estudos de fases em metalurgia e cerâmica, investigação de regiões granulares em ligas, medida de velocidades de difusão de impurezas em semicondutores, determinação de espécies ocluídas em cristais e estudo de sítios ativos em catalisadores heterogêneos. Em todas essas aplicações, são obtidas tanto informações qualitativas como quantitativas sobre as superfícies.

A Figura 21-14 ilustra o uso da microssonda eletrônica na análise de uma partícula de α-coenita (Fe_3C) de uma rocha lunar. Os dados foram obtidos por varredura linear da partícula observada visualmente na superfície e pela medida da intensidade da linha de emissão característica de cada um dos quatro elementos.

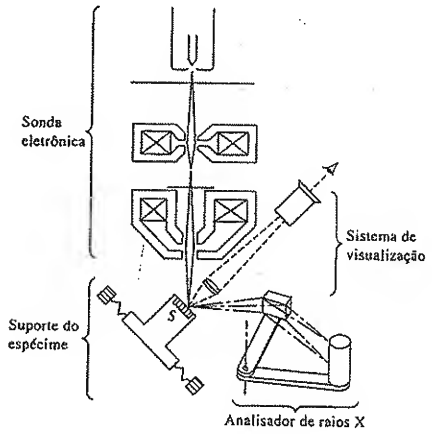


Figura 21-13 Vista esquemática de um instrumento de microssonda eletrônica (*de D.B. Wittry, in* Treatise on Analytical Chemistry, *I.M. Kolthoff and P.J. Elving, eds., Vol. 5, Part I, p. 3178, New York, Interscience, 1964. Reproduzido com permissão de John Wiley & Sons, Inc*)

21C MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Em muitos campos de química, ciência dos materiais, geologia e biologia, um conhecimento detalhado da natureza física das superfícies de sólidos é de grande importância. O método clássico para se obter tal informação era por microscopia óptica, que ainda é uma técnica importante para a caracterização de superfícies. A resolução da microscopia óptica é, no entanto, limitada por efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz. Atualmente, informações sobre superfícies com resolução consideravelmente melhor são obtidas por três técnicas, a *microscopia eletrônica* (em inglês, SEM – *scanning electron microscope*), a *microscopia de tunelamento* (em inglês, STM – *scanning tunneling microscopy*) e a *microscopia de força atômica* (em inglês, AFM – *atomic force microscopy*). Os dois últimos métodos são às vezes designados coletivamente como *microscopia de sonda* (em inglês, SPM – *scanning probe microscopy*). Esta seção trata da microscopia eletrônica. As duas seções que se seguem são dedicadas aos dois métodos de microscopia de sonda.

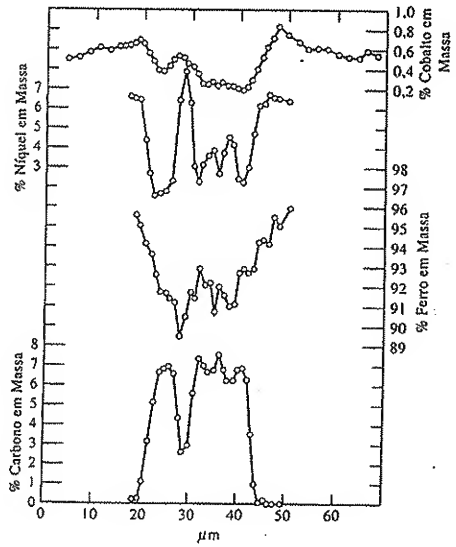


Figura 21-14 Registro da varredura de microssonda eletrônica em uma superfície de uma partícula de α-coenita de uma rocha lunar.

Para se obter uma imagem por qualquer uma dessas técnicas, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um *padrão de rastreamento* com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura semelhante ao usado em um tubo de raios catódicos ou televisão, no qual um feixe de elétrons é (1) deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), (2) retornado à posição inicial e (3) deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finalmente convertido em imagem.

21C-1 O Microscópio Eletrônico[15]

Em um microscópio eletrônico, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons energéticos. Vários tipos de sinais são produzidos por uma superfície neste processo, incluindo elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X e fótons de várias energias. Todos esses sinais têm sido usados para estudos de superfícies, mas os dois mais comuns são (1) elétrons espalhados e secundários, que servem de base para a microscopia eletrônica de tunelamento, e (2) emissão de raios X, que é usada na análise com microssonda eletrônica.

Instrumentação

A Figura 21-15 mostra um esquema de um instrumento combinado que é tanto um microscópio eletrônico como uma microssonda eletrônica. Note que um único canhão de elétrons e sistema de focalização são usados, mas que o microscópio eletrônico usa um detector de elétrons, enquanto a microssonda usa um detector de raios X como os descritos na Seção 12B-4.

Óptica Eletrônica. O sistema de condensador magnético e lente objetiva mostrado na Figura 21-15 serve para reduzir a imagem a um ponto final na amostra de 5 a 200 nm. O sistema de lentes condensadoras, que pode consistir de uma ou mais lentes, é responsável pela intensidade do feixe de elétrons que chega à lente objetiva; a lente objetiva é responsável pelo tamanho do feixe de elétrons que incide na superfície da amostra. Tipicamente, uma lente individual é cilindricamente simétrica e tem entre 10 e 15 cm de altura. Os detalhes da óptica de sistemas de lentes magnéticas estão além do propósito deste texto.

A varredura em um microscópio eletrônico é feito por dois pares de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva (ver Figura 21-15); um par deflete o feixe na direção x por sobre a amostra e o outro par o deflete na direção y. A varredura é controlada pela aplicação de um sinal elétrico a um par de bobinas, de modo que o feixe de elétrons incida na amostra de um lado do eixo central do sistema de lentes. Variando-se o sinal elétrico desse par de bobinas (ou seja, as bobinas x) em função do tempo, o feixe de elétrons é deslocado em linha reta por sobre a amostra retornando depois à sua posição inicial. Após o término da varredura linear, o outro conjunto de bobinas (bobinas y neste caso) é usado para defletir ligeiramente o feixe e a deflexão do mesmo usando as bobinas x é repetida. Assim, movendo-se rapidamente o feixe, toda a superfície da amostra pode ser irradiada com o mesmo. Os sinais para as bobinas podem ser tanto analógicos como digitais. A varredura digital tem a vantagem de oferecer movimento e localização do feixe de elétrons muito reprodutíveis. O sinal da amostra pode ser codificado e armazenado em forma digital, junto com representações digitais das posições x e y do feixe.

Os sinais usados para dirigir o feixe de elétrons nas direções x e y são também usados para dirigir as varreduras horizontal e vertical de um tubo de raios catódicos (CRT). A imagem da amostra é produzida usando-se a saída de um detector para controlar a intensidade do ponto no CRT. Assim, esse método de varredura produz um mapa da amostra no qual há uma correlação de um para um entre o sinal produzido em um local particular na superfície da amostra e um ponto correspondente na apresentação no CRT ampliação (M) possível na imagem de microscopia eletrônica de tunelamento é dada por

$$M = W/w \qquad (21\text{-}7)$$

onde W é a largura da tela do CRT e w é a largura de uma linha de varredura individual sobre a amostra. Como W é constante, um aumento da ampliação é conseguido diminuindo-se w. A relação inversa entre a ampliação e a largura da varredura na superfície implica em que um feixe de elétrons que fosse focalizado em um ponto infinitamente pequeno poderia dar ampliação infinita. Uma série de outros fatores, no entanto, limitam a ampliação possível a um intervalo de 10 a 100 mil vezes.

Amostra e Suporte da Amostra. As câmaras de amostras são projetadas para mudança rápida de amostras. Bombas de vácuo de grande capacidade são usadas para apressar a mudança de pressão ambiente para 10^{-4} torr ou menos. O suporte de amostra, ou plataforma, em muitos instrumentos é capaz de acomodar amostras de vários centímetros de la-

[15] Monografias tratando de microscopia eletrônica incluem Goldstein *et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* New York: Plenum Press, 1981; O. C. Wells *et al., Scanning Electron Microscopy.* New York: McGraw-Hill, 1974.

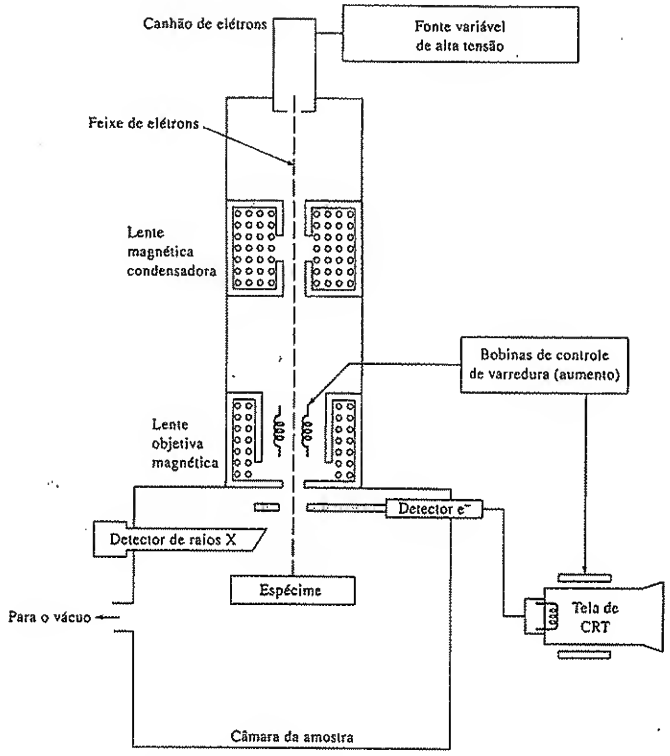


Figura 21-15 Esquema de um microscópio eletrônico.

do. Mais ainda, a plataforma pode ser movida nas direções x, y e z e pode ser girada ao redor de cada eixo. Como conseqüência, as superfícies da maioria das amostras podem ser observadas de quase qualquer perspectiva.

Amostras que conduzem eletricidade são as mais fáceis de se estudar, porque o fluxo livre de elétrons para terra minimiza artefatos associados com o acúmulo de carga. Adicionalmente, amostras boas condutoras de eletricidade são também boas condutoras de calor, o que minimiza a possibilidade de degradação térmica. Infelizmente, a maior parte dos espécimes biológicos e das amostras minerais são não-condutores. Uma série de técnicas foi desenvolvida para se obter imagens de microscopia eletrônica de amostras não-condutoras, mas os procedimentos mais comuns envolvem o recobrimento da superfície com um filme metálico fino produzido por bombardeio ou evaporação em vácuo. Não importando o método de se produzir o recobrimento condutor, é necessário alcançar um equilíbrio delicado entre um recobrimento uniforme mais fino que se possa conseguir e um recobrimento excessivamente grosso que obscureça os detalhes da superfície.

Transdutores. Os tipos mais comuns de transdutores para elétrons em microscópios eletrônicos são dispositivos de cintilação que funcionam de modo análogo aos detectores de raios X de cintilação descritos na Seção 12B-4. Aqui, o detector consiste de um alvo de vidro dopado ou plástico que emite uma cascata de fótons visíveis quando atingido por um elétron. Os fótons são transmitidos por uma fibra óptica a uma válvula fotomultiplicadora localizada fora da região de alto vácuo do instrumento. Ganhos típicos com transdutores de cintilação são de 10^5 a 10^6.

Os transdutores de semicondutor, que consistem de camadas planas de material semicondutor, são usados também na microscopia eletrônica. Quando um elétron de alta energia atinge o detector, pares elétron-lacuna são produzidos, o que resulta em maior condutividade. Ganhos de corrente em transdutores de semicondutor típicos são de 10^3 a 10^4, mas esse tipo de dispositivo é pequeno o suficiente para ser colocado imediatamente vizinho à amostra, o que leva a uma maior eficiência de coleta. Mais ainda, esses dispositivos são de uso fácil e mais baratos que os transdutores de cintilação. Em muitas ocasiões, essas vantagens mais do que superam o ganho menor do transdutor de semicondutor.

Os raios X produzidos no modo de microssonda eletrônica são normalmente detectados e medidos com dispositivos de dispersão de energia, como os discutidos nas Seções 12B-4 e 12B-5. Sistemas de dispersão de comprimento de onda, como os descritos na Seção 12B-3, têm sido usados também em análises com microssonda eletrônica.

Interação de Feixes de Elétrons com Sólidos

A versatilidade do microscópio eletrônico e microssonda no estudo de sólidos provém da ampla variedade de sinais gerados quando o feixe de elétrons interage com o sólido. Vamos considerar apenas três desses sinais: elétrons retroespalhados, elétrons secundários e emissão de raios X. As interações de um sólido com um feixe de elétrons podem ser divididas em duas categorias: interações *elásticas*, que afetam a trajetória dos elétrons no feixe sem alterar significativamente as suas energias, e interações *inelásticas*, que resultam na transferência de parte ou de toda a energia dos elétrons para o sólido. O sólido excitado então emite elétrons secundários, elétrons Auger, raios X ou, às vezes, fótons de comprimentos de onda maiores.

Espalhamento Elástico. Quando um elétron colide elasticamente com um átomo, a direção do elétron muda, mas a sua velocidade não é afetada, de modo que a sua energia cinética permanece essencialmente constante. O ângulo de deflexão para qualquer colisão é aleatório e pode variar de 0 a 180 graus. A Figura 21-16 é uma simulação por computador do comportamento aleatório de 5 e 100 elétrons quando eles entram em um sólido em direção normal à superfície. Supõe-se que a energia do feixe seja 20 keV, o que é típico. Observe que tal feixe penetra a uma profundidade de 1,5 μm ou mais. Alguns dos elétrons eventualmente perdem energia por colisões inelásticas e permanecem dentro do sólido; a maioria, no entanto, entra em numerosas colisões e como resultado eventualmente saem da superfície como elétrons retroespalhados. É importante notar que o feixe de elétrons retroespalhados tem um diâmetro muito maior que o feixe incidente, isto é, para um feixe incidente de 5 nm, o feixe espalhado pode ter um diâmetro de vários micrômetros. Esse é um dos fatores que limita a resolução de um microscópio eletrônico.

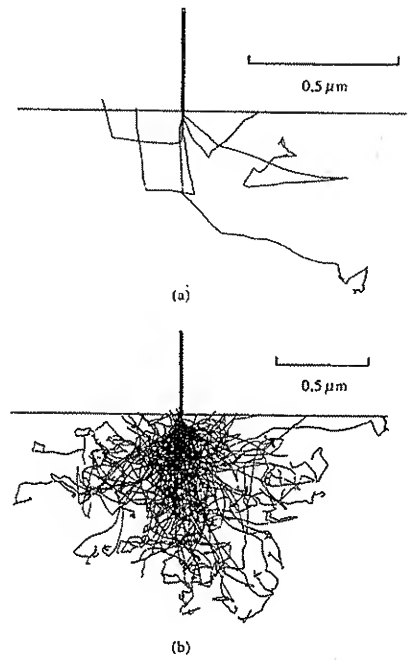


Figura 21-16 Simulação de trajetórias de elétrons mostrando o volume de espalhamento de elétrons de 20 keV em uma amostra de ferro. (a) 5 elétrons; (b) 100 elétrons (*de J.I. Goldstein* et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, *p. 62, New York, Plenum Press, 1981; com permissão*)

Produção de Elétrons Secundários. Observa-se que, quando a superfície de um sólido é bombardeada com um feixe de elétrons com energia de vários keV, elétrons com energias de 50 keV ou menos são emitidos da superfície junto com os elétrons espalhados. O número desses *elétrons secundários* é geralmente de metade a um quinto ou menos do número de elétrons espalhados. Os elétrons secundários são produzidos como resultado de interações entre os elétrons energéticos do feixe e elétrons de condução fracamente ligados ao sólido, o que leva à ejeção de elétrons da banda de condução com alguns poucos elétron-volts de energia. Elétrons secundários são produzidos em uma profundidade de apenas 50 a 500 Å e saem em um feixe de diâmetro ligeiramente maior que o feixe incidente. Pode-se evitar que os elétrons secundários cheguem ao transdutor aplicando-se um pequeno potencial negativo ao encapsulamento do transdutor.

Emissão de Raios X. Um terceiro produto do bombardeio com elétrons de um sólido são fótons de raios X. O mecanismo da sua formação é o mesmo descrito na Seção 12A-1. Tanto o espectro característico de linhas como o contínuo de raios X são produzidos e emitidos da superfície da amostra. Essa radiação serve de base para a microssonda eletrônica.

Aplicações

A microscopia eletrônica fornece informação morfológica e topográfica sobre as superfícies de sólidos, necessária para se entender o comportamento de superfícies.[16] Assim, um exame com microscópio eletrônico é freqüentemente apenas o primeiro passo no estudo das propriedades da superfície de um sólido. A Figura 12-17 mostra diversas micrografias eletrônicas que ilustram a espécie de informação obtida por este método.

21D MICROSCÓPIOS DE SONDA

Os microscópios de sonda (SPM) são capazes de resolver detalhes de superfícies até o nível atômico. O primeiro exemplo desse tipo de microscópio, o microscópio de tunelamento, foi descrito em 1982. Apenas quatro anos depois, em 1986, seus inventores, G. Binnig e H. Roher, receberam o Prêmio Nobel de Física por seu trabalho. Atualmente, o principal uso dos microscópios de sonda está na medida da topografia de superfícies de amostras.

Ao contrário dos microscópios óptico e eletrônico, os microscópios de sonda revelam detalhes não apenas nos eixos laterais x e y de uma amostra, mas também no eixo z, que é perpendicular à superfície. Tipicamente, a resolução dos microscópios de sonda é cerca de 20 Å nas direções x e y, mas com amostras ideais e nos melhores instrumentos pode chegar a 1 Å. A resolução na dimensão z é geralmente melhor que 1 Å. Como comparação, a resolução de um microscópio eletrônico típico é de cerca de 50 Å.

Abordaremos os dois tipos de microscópios de sonda que atualmente são os mais usados e disponíveis de várias fontes comerciais: o *microscópio de tunelamento* (STM) e o *microscópio de força atômica* (AFM). Ambos baseiam-se na varredura da superfície da amostra com um padrão de rastreamento x/y com uma ponta muito fina que se move para cima e para baixo ao longo do eixo z conforme muda a topografia da superfície. Esse movimento é medido e traduzido por um computador em uma imagem da topografia da superfície. Essa imagem freqüentemente mostra detalhes em escala atômica.[17]

[16] Veja D. E. Newbury *et al., Anal. Chem.*, 1990, *62*, 1159A, 1245A.

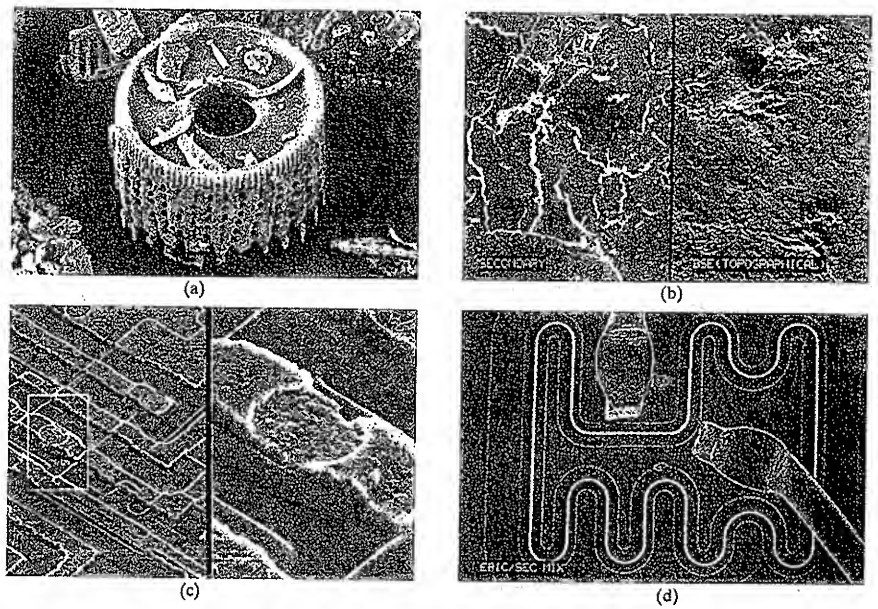


Figura 21-17 Uma série de micrografias representativas com aumento e tensão de aceleração especificadas para cada imagem. (*cortesia de AMRAY, Bedford, MA*) (a) Imagem de uma diatomácea (aumento = 5.000 vezes; tensão de aceleração = 10,0 kV). (b) Duas vistas da mesma amostra de cimento: à esquerda, a imagem de elétrons secundários; à direita, imagem de elétrons espalhados (aumento = 150 vezes; tensão de aceleração = 20,0 kV). (c) À esquerda, imagem de parte de um circuito integrado; à direita, ampliação do retângulo assinalado à esquerda (aumento = 850 vezes à esquerda, 3.340 vezes à direita; tensão de aceleração = 10,0 kV), (d) Imagem de elétrons secundários de parte de um componente de circuito. A linha clara é devido a uma corrente induzida, chamada de corrente induzida por feixe de elétrons (EBIC). Essa corrente é induzida no dispositivo pelo feixe de elétrons da fonte (aumento = 320 vezes; tensão de aceleração = 10,0 kV).

21D-1 O Microscópio de Tunelamento

O microscópio de Binnig/Roher, pelo qual eles receberam o Prêmio Nobel, era um microscópio de tunelamento. Observou-se que esse dispositivo era capaz de resolver detalhes em superfícies de sólidos condutores em escala atômica.[18] Hoje, esses instrumentos estão disponíveis de vários fabricantes e são usados rotineiramente em centenas de laboratórios pelo mundo. Sua maior desvantagem é a exigência que a superfície que está sendo examinada precisa conduzir eletricidade. O microscópio de força atômica, discutido na próxima seção, não sofre essa limitação.

Princípio dos Microscópios de Tunelamento

Em um microscópio de tunelamento, a superfície de uma amostra é varrida com um padrão de rastreamento por uma ponta metálica muito fina. Como mostrado esquematicamente na Figura 21-18a, a ponta é mantida a uma distância constante d acima da superfície por toda a varredura. O movimento para cima e para baixo da ponta reflete a topografia da superfície. As bolas na figura representam átomos de carbono individuais em uma amostra de grafite pirolítico. Para simplificar, a ponta é mostrada como um cone arredondado e a trajetória da ponta durante um tunelamento na direção x é mostrada pela linha tracejada. Para se manter a ponta a uma distância constante da amostra, a *corrente de tunelamento* entre a ponta e a amostra é monitorada e mantida constante. A corrente de tunelamento é gerada pela tensão V aplicada entre a ponta e a amostra, conforme mostrado.

A corrente de tunelamento é uma corrente que passa através de um meio que não contém elétrons; exemplos de tais meios incluem vácuo, um líquido não-polar ou mesmo uma solução aquosa de eletrólito. O mecanismo do fluxo de corrente por um meio isolante pode ser racionalizado pela mecânica quântica, mas não será tratado aqui. As correntes de tunelamento tornam-se significativas quando dois condutores estão a poucos nanômetros um do outro e quando um dos condutores tem a forma de uma ponta aguda. No caso da ponta do microscópio de tunelamento, a magnitude da corrente de tunelamento I_t é dada aproximadamente por

$$I_t = Ve^{-Cd} \qquad (21\text{-}8)$$

onde V é a tensão estática entre os condutores, C é uma constante característica da composição dos condutores e d é o espaçamento entre o átomo inferior da ponta e o átomo superior da amostra. Em um microscópio de tunelamento, a corrente de tunelamento é mantida constante por um mecanismo de realimentação que move a ponta para cima e para baixo de modo que d permaneça constante. O movimento da ponta é controlado por um transdutor piezoelétrico.

A Equação 21-8 mostra que a corrente de tunelamento decresce exponencialmente com a separação entre a ponta e a amostra. Esse decréscimo rápido na corrente com a distância faz com que a corrente de tunelamento seja significativa apenas para separações ponta-amostra muito pequenas e é responsável pela alta resolução conseguida na direção z.

Varredura de Amostras[19]

Em microscópios de tunelamento antigos, o movimento tridimensional da ponta era controlado por três transdutores piezoelétricos dispostos em um padrão ortogonal, como mostrado na Figura 21-18a. O comprimento de cada transdutor piezoelétrico pode ser variado pela aplicação de um potencial cc ao longo de seu comprimento, tornando assim possível mover-se a ponta em um padrão tridimensional (ver Seção 1C-4 para uma discussão da composição e propriedades dos transdutores piezoelétricos). Dependendo da composição do material cerâmico piezoelétrico e das dimensões do transdutor, o grau de expansão ou contração pode ser tão pequeno quanto 1 nm para cada volt aplicado, assim fornecendo um modo notavelmente sensível de controlar a posição de uma ponta presa à sua extremidade.

Os microscópios de tunelamento modernos não usam mais o projeto de tripé mostrado na Figura 21-18a, mas em vez disso estão baseados em um dispositivo piezoelétrico de tubo oco mostrado na Figura 21-19. A superfície externa do tubo, tipicamente com 12 a 24 mm de comprimento e 6 a 12 mm de diâmetro, é recoberta com uma fina camada de metal. Essa camada condutora é dividida em quatro segmentos iguais por faixas verticais sem camada de recobrimento metálica. A aplicação de potenciais em faixas opostas de metal provoca o dobramento do tubo nas direções x e y, como indicado. Do mesmo modo, a aplicação de um potencial ao longo do eixo do cilindro causa o esticamento ou o encolhimento do tubo na direção z. Uma ponta localizada no centro de uma extremidade do cilindro pode então ser movida em três dimensões pela aplicação de potenciais adequados.

Os microscópios de tunelamento tipicamente usam varredores com faixas de varredura lateral de dezenas de ângstroms até 100 μm. Diferenças de altura na faixa de frações de angström até talvez 10 μm são encontradas. A máxima extensão da varredura é determinado pelo comprimento, pelo diâmetro e pela espessura da parede do cilindro, bem como o coeficiente de esforço do material cerâmico com o qual ele é fabricado.

[17] Para uma referência geral sobre microscopia de tunelamento por sonda, veja R. Weisendanger, *Scanning Probe Microanalysis and Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 1994.

[18] G. Binnig, H. Roher, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, *49*, 57.

[19] Para uma descrição de sistemas de varredura de amostras, veja R. S. Howland, in *Atomic Force/Scanning Tunneling Microscopy*, S. H. Cohen, M. T. Bray, and M. L. Lightbody, Eds., p. 347-358. New York: Plenum Press, 1994; S. Park and R. C. Barrett in *Scanning Tunneling Microscopy*, J. A. Stroscio and W. J. Kaiser, Eds., p. 51-58. New York: Academic Press, 1993.

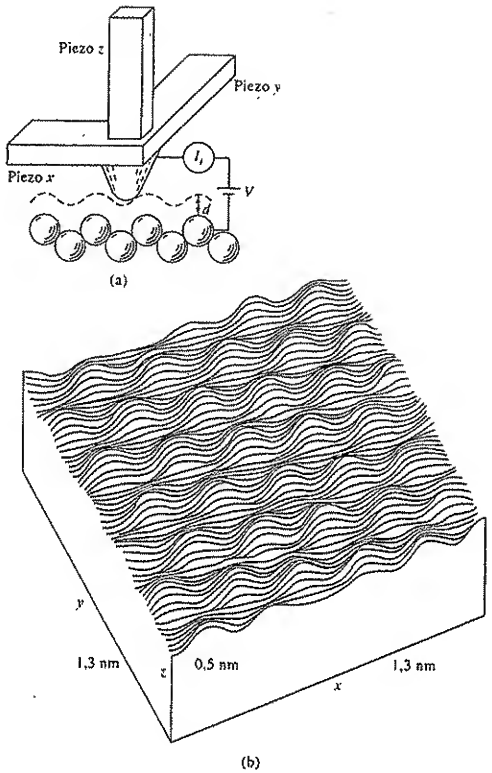


Figura 21-18 (a) Vista esquemática de uma ponta de microscópio de tunelamento (MVT) varrendo uma amostra de carvão pirolítico na direção *x*. A linha tracejada é a trajetória da ponta sobre os átomos de carbono individuais, mostrados como círculos dispostos regularmente. (b) Mapa de contorno da superfície da amostra (*de P.K. Hansma* et al., Science, *1988*, 242, *209*; *com permissão*)

Interface com o Computador

O controle por computador é uma parte essencial de todos os microscópios de tunelamento. A maioria dos STM comerciais usa *softwares* e conversores digital/analógicos para gerar a varredura de rastreamento *x*/*y*. As tensões aplicadas aos elementos piezoelétricos *x*, *y* e *z* são fornecidas a um computador, no qual são processadas e convertidas em mapas de contorno como os mostrados na Figura 21-18b. Com instrumentos mais sofisticados, estes podem tomar a forma de imagens com nuances de cinza ou mapas pseudo-coloridos de altitudes.

A linha tracejada na Figura 21-18a mostra a trajetória da ponta quando ela é deslocada na direção *x* sobre a superfície de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientada. Os átomos de carbono individuais estão representados como bolas. Depois que a varredura na direção *x* termina, a ponta retorna à sua posição original e move-se então para a linha abaixo pela aplicação de um potencial ligeiramente diferente ao transdutor piezoelétrico *y*. Esse processo é repetido até que um gráfico da amostra toda seja obtido. Tal gráfico é mostrado na Figura 21-18b, que consiste em uma série de linhas de contorno que mostram claramente a posição da nuvem eletrônica de cada átomo de carbono na superfície da amostra.

Como o sinal de saída do detector é muito sensível à distância entre a amostra e a ponta, diferenças de distâncias ao longo de um contorno na figura são reveladas no nível de 1/100 de uma dimensão atômica. A resolução lateral em um dado contorno depende do raio de curvatura da ponta. Quando esse raio é o de um único átomo, como normalmente o é, consegue-se resolução atômica.

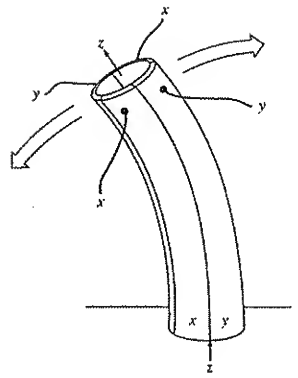


Figura 21-19 Sistema de varredura com dispositivo piezoelétrico do tipo de tubo segmentado.

Pontas[20]

A ponta de tunelamento é um componente crucial de um microscópio de tunelamento. As melhores imagens são obtidas quando o tunelamento está limitado a um único átomo metálico na extremidade da ponta. Felizmente, com um pouco de cuidado, é possível construir-se esse tipo de ponta cortando-se fios de irídio/platina ou por desgaste eletroquímico de tungstênio metálico. A razão pela qual uma extremidade de único átomo não é difícil de preparar, como poderia ser esperado, é o aumento exponencial da corrente de tunelamento com o decréscimo da distância (Equação 21-8). Assim, tipicamente a corrente de tunelamento aumenta por um fator de dez quando a distância diminui de 1 Å, isto é, se há um átomo no ápice da ponta que está 1 Å mais próximo na superfície que todos os outros átomos da ponta, praticamente toda a corrente irá fluir por esse átomo para a amostra e será obtida uma resolução atômica.

21D-2 O Microscópio de Força Atômica

O microscópio de força atômica (AFM), que foi inventado em 1986,[21] permite resolução de átomos individuais tanto em superfícies condutoras como *isolantes*. Nesse método, uma alavanca flexível e sensível à força é deslocada com um padrão de rastreamento sobre a superfície da amostra. A força que age entre a alavanca e a superfície da amostra causa flexões diminutas da alavanca, que são detectadas por meios ópticos. Como na microscopia de tunelamento (STM), a movimentação da ponta, ou às vezes a amostra, é conseguida com um tubo piezoelétrico. Durante uma varredura, a força na ponta é mantida constante pela movimentação para cima e para baixo da ponta, o que fornece a informação topográfica. A vantagem do microscópio de força atômica é que ele é aplicável a amostras não-condutoras.

A Figura 21-20 mostra esquematicamente o método mais comum de se detectar a flexão da alavanca que segura a ponta. Um feixe de *laser* é refletido de um ponto na alavanca para um fotodiodo segmentado que detecta o movimento da sonda. A saída do fotodiodo então controla a força aplicada à ponta, de modo que ela fica constante. Em outras palavras, o sistema de controle óptico é análogo ao controle de corrente de tunelamento na STM.

A Figura 21-21 mostra um projeto comum de AFM. O sistema de movimento é um dispositivo piezoelétrico tubular que move a amostra nas direções *x*, *y* e *z* sob a ponta. O sinal do detector de feixe de *laser* é então realimentado ao transdutor piezoelétrico da amostra, o que faz a amostra se mover para cima e para baixo para manter uma força constante entre a ponta e a amostra.

Ponta e Alavanca

O desempenho de um microscópio de força atômica é extremamente dependente das características físicas da alavanca e ponta. Em microscópios de força atômica antigos, as alavancas eram cortadas de folhas metálicas e as pontas eram feitas de partículas de diamante pulverizado. As pontas eram coladas manualmente às alavancas. Atualmente, esse método grosseiro foi substituído pelos métodos de produção em massa de semicondutores, nos quais conjuntos inteiros alavanca/ponta são produzidos por corrosão de placas

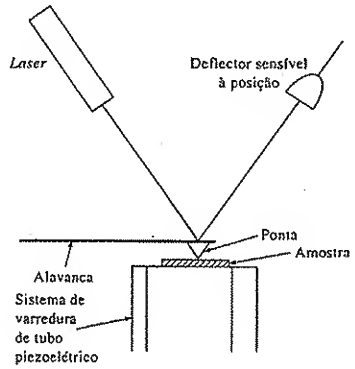


Figura 21-20 Vista lateral de um detector óptico de deflexão. Tipicamente, o sistema é sensível até 0,01 mm quando a ponta varre a superfície da amostra.

[20] Para uma descrição de como as pontas são preparadas, veja S. Park and R. C. Barrett, in *Scanning Tunneling Microscopy*, J. A. Stroscio and W. J. Kaiser, Eds., p. 51-53. New York: Academic Press, 1993.

[21] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, *56*, 930. Para um artigo de revisão sobre AFM, veja D. R. Louder and B. A. Parkinson, *Anal. Chem.*, *1995*, *67*, 297A. Para descrições de vários instrumentos comerciais de microscopia de força atômica, veja A. Newman, *Anal. Chem.*, 1996, *68*, 267A.

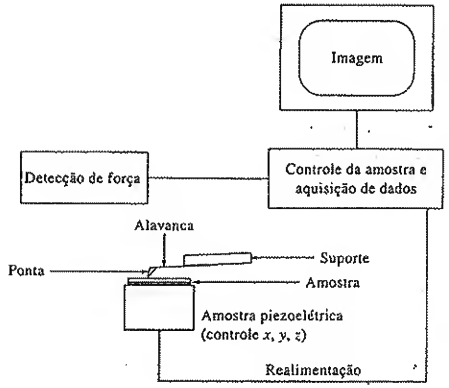


Figura 21-21 Projeto típico de um microscópio de força atômica (AFM) (*de D.R. Louder and B.A. Parkinson*, Anal. Chem., *1995*, 67; 298 A; *com permissão*)

de silício, óxido de silício ou nitreto de silício. As alavancas e pontas são notavelmente pequenas e delicadas, como sugerido na Figura 21-22. Tipicamente, as alavancas têm poucas dezenas de micrômetros de comprimento, menos de dez micrômetros de largura e cerca de um micrômetro de espessura. As pontas, com formatos de pirâmide ou cone, têm uns poucos micrômetros de altura e largura na base.

Operação em Modo de Batida

Uma das desvantagens da varredura em modo de contato descrita nos parágrafos anteriores é que a ponta está em contato constante com a superfície da amostra e a força para baixo da ponta pode não ser pequena o suficiente para evitar danos à superfície da amostra e distorção da imagem como conseqüência. Esse problema é particularmente desagradável com materiais mais macios, como amostras biológicas, polímeros e mesmo alguns materiais aparentemente duros, como placas de silício.

Observou-se que o problema de dano da superfície pode ser evitado por um processo no qual a ponta entra em contato com a superfície apenas por um curto tempo, periodicamente, e então é removida da superfície.[22] Neste método de *operação em modo de batida*, a alavanca oscila em uma freqüência de algumas centenas de quilohertz. A oscilação é obtida por uma força constante e a amplitude é monitorada continuamente. A alavanca é posicionada de modo que a ponta toque a superfície apenas na parte inferior de cada ciclo de operação. Essa técnica tem sido usada com sucesso para uma variedade de materiais cujas imagens seriam

[22] Veja Y. E. Strausser and M. G. Heaton, *Amer. Lab.*, 1994 (4), 20.

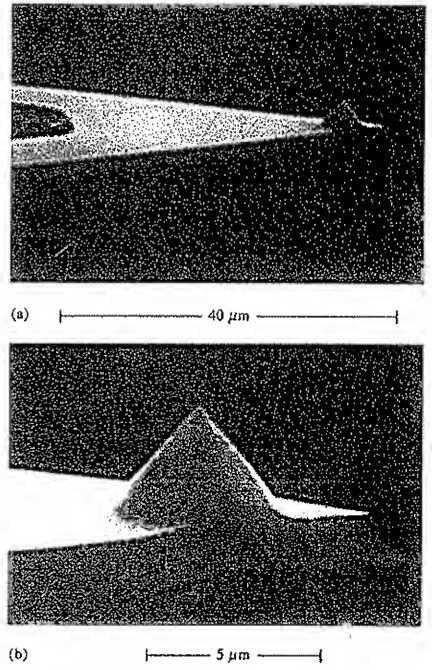


Figura 21-22 Micrografia de (a) uma alavanca e ponta de SiO_2 e (b) uma ponta de SiO_2 (*de T.R. Albrecht, S. Akamini, T.E. Carver and C.F. Quate*, J. Vac. Sci. Technol. A, *1990*, 62, *3392*; *com permissão*)

difíceis ou impossíveis de serem obtidas pelo modo normal de contato constante.

Algumas Aplicações Típicas dos Microscópios de Sonda

Os microscópios de sonda permitiram aos cientistas e aos engenheiros ver estruturas de superfícies com resolução sem precedentes. Em conseqüência, eles encontraram uso generalizado em uma série de campos. Por exemplo, no campo de semicondutores, eles têm sido usados para a caracterização de superfícies de silício e defeitos nessas superfícies, bem como para se conseguir imagens de domínios magnéticos em materiais magnéticos; na biotecnologia, para imagens de materiais como DNA, cromatina, interações proteína/enzima, membranas de vírus e assim por diante. Uma vantagem da AFM é que ela permite a obtenção de imagens de amostras biológicas em água, em condições nas quais obtém-se uma distorção mínima de imagem.

Para amostras mais macias, a distorção normalmente aparece porque uma microgota de água se forma na interface ponta/amostra. As forças capilares dessa gota freqüentemente excedem a força normal entre a ponta e a amostra e obscurecem detalhes da superfície. Surpreendentemente, se a amostra está em água, não há distorção porque, com água tanto acima como abaixo da ponta, as forças capilares nas direções para cima e para baixo se anulam.

Um exemplo interessante do potencial da microscopia por tunelamento está ilustrado na Figura 21-23. A imagem produzida foi da superfície de uma amostra de átomos de iodo adsorvidos em platina. O padrão hexagonal dos átomos de iodo adsorvidos é interrompido por um defeito onde um átomo de iodo está ausente, o que aparece como uma depressão na parte central inferior da imagem. A varredura mostrada representa uma área de 2,5 × 2,5 nm da superfície da platina. Esse exemplo mostra claramente como a STM pode ser usada para revelar estruturas de superfícies sólidas em nível atômico.

A Figura 21-24 é uma imagem de duas moléculas de DNA enroscadas sobre uma superfície de mica, obtida por uma varredura de AFM no modo de batida. Tais medidas permitem aos bioquímicos estudar a estrutura do DNA e outras biomoléculas com relativa facilidade.

Uma aplicação intrigante da microscopia de força atômica está ilustrada na Figura 21-25.[23] Nesse experimento, uma ponta de Si_3N_4 recoberta de ouro é imersa por algum

[23] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, and C. M. Lieber, *Science*, 1994, *265*, 2071.

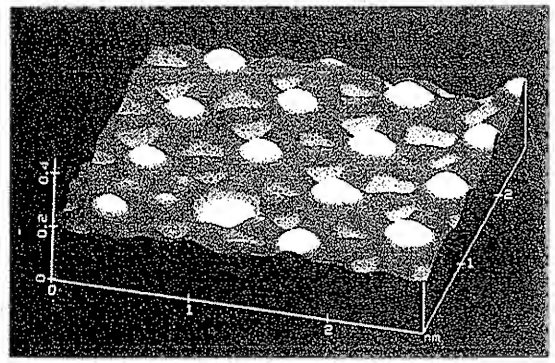


Figura 21-23 Microscópio de tunelamento (STM) de átomos de iodo em um arranjo de 3 nm × 3 nm adsorvido em platina. Note o átomo de iodo faltando no centro na parte de baixo da imagem (*cortesia de B. Schardt and Digital Instruments, Inc.; com permissão*)

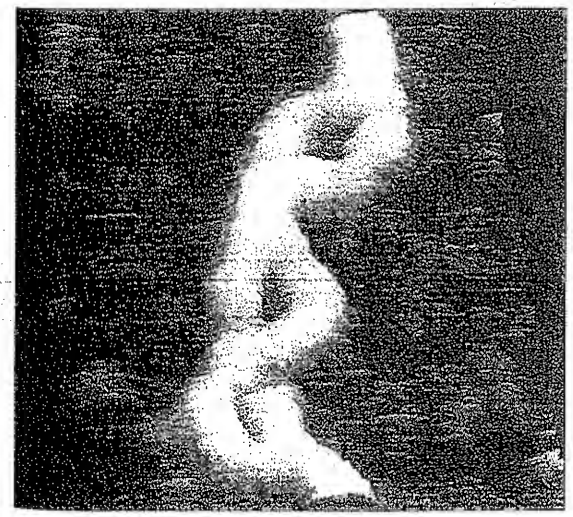


Figura 21-24 Imagem de duas moléculas com dupla hélice de DNA sobre mica, mostrando a capacidade da MVT de resolver moléculas superpostas (*cortesia de W.B. Stine, University of California, San Diego; com permissão*)

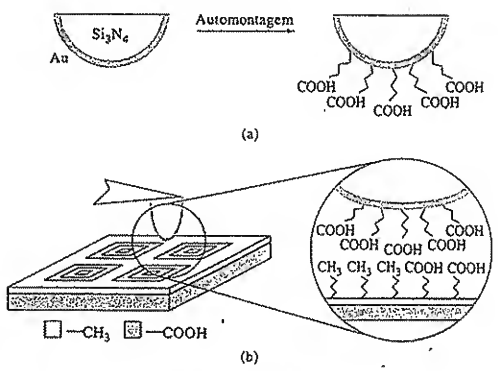


Figura 21-25 Detecção de um grupo funcional por microscopia de força atômica. (a) Grupos carboxílicos estão ligados quimicamente a uma ponta recoberta de ouro do microscópio de força atômica (AFM). (b) Vistas esquemáticas do experimento. (Detalhe) Interação entre a ponta recoberta de ouro e grupos — COOH e a amostra recoberta com grupos — CH_3CH_3 e — COOH (*adaptado de C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton and C.M. Lieber*, Science, **1994**, *265*, *2072*; *com permissão*)

tempo em uma solução contendo um composto organossulfurado, como, por exemplo, ácido 11-tioundecanóico. O resultado é que as extremidades das moléculas do ácido opostas ao grupo carboxílico ficam ligadas covalentemente à ponta da sonda, de modo que a mesma fica efetivamente recoberta com grupos carboxílicos, como mostrado na Figura 21-25a. Quando a ponta da sonda é deslocada por sobre uma superfície que tem vários grupos funcionais orgânicos ligados, como mostrado na Figura 21-25b, as diferenças de forças de atrito entre os grupos ácidos na ponta e outros grupos funcionais na superfície da amostra resultam em uma imagem que é um mapa das posições dos grupos funcionais na superfície. Esta técnica é denominada *microscopia de força química* (em inglês, CFM – *chemical force microscopy*) (Figura 21-26). Estudos de CFM como estes demonstram que a microscopia de sonda fornece informação analítica qualitativa muito específica, bem como informação sobre o arranjo espacial de analitos em superfícies.

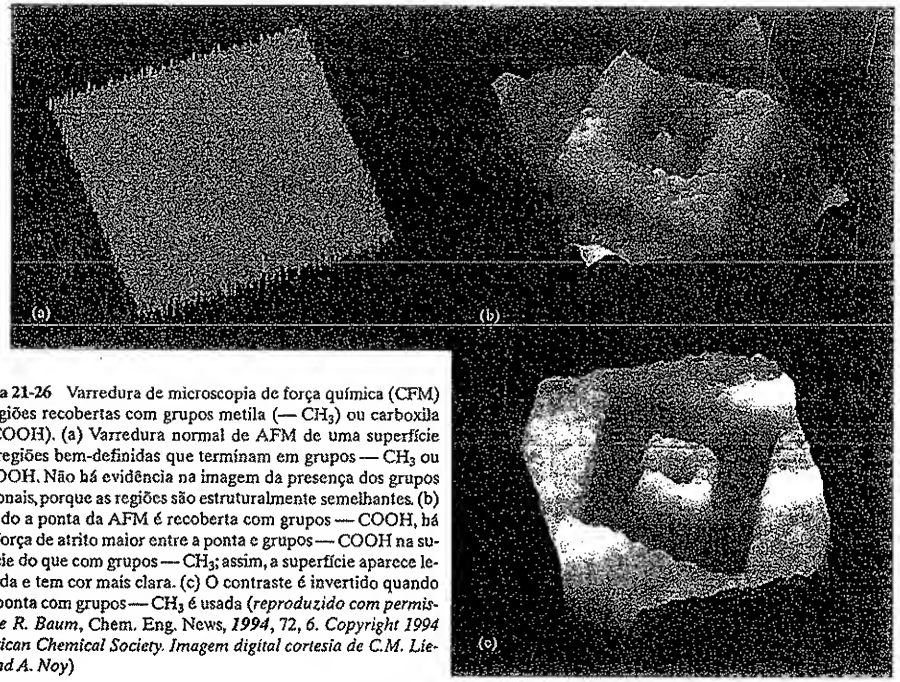


Figura 21-26 Varredura de microscopia de força química (CFM) de regiões recobertas com grupos metila (— CH_3) ou carboxila (— COOH). (a) Varredura normal de AFM de uma superfície com regiões bem-definidas que terminam em grupos — CH_3 ou — COOH. Não há evidência na imagem da presença dos grupos funcionais, porque as regiões são estruturalmente semelhantes. (b) Quando a ponta da AFM é recoberta com grupos — COOH, há uma força de atrito maior entre a ponta e grupos — COOH na superfície do que com grupos — CH_3; assim, a superfície aparece levantada e tem cor mais clara. (c) O contraste é invertido quando uma ponta com grupos — CH_3 é usada (*reproduzido com permissão de R. Baum*, Chem. Eng. News, *1994*, 72, *6. Copyright 1994 American Chemical Society. Imagem digital cortesia de C.M. Lieber and A. Noy*)

21E QUESTÕES E PROBLEMAS

21-1 Descreva o mecanismo de produção de um elétron Auger MNN.

21-2 Descreva como é possível distinguir entre picos de elétrons de XPS e elétrons Auger .

21-3 Explique por que a informação de deslocamento químico em XPS também deve estar contida em um sinal de absorção de raios X.

21-4 Um elétron de XPS teve sua energia cinética determinada em 1.073,5 eV quando uma fonte K_α de Mg foi usada (λ = 9,8900 Å). O espectrômetro eletrônico tem uma função de trabalho igual a 14,7 eV.
(a) Calcule a energia de ligação do elétron emitido.
(b) Se o sinal fosse de um elétron 2*s* de S, o analito era S^{2-}, S^0, SO_3^{2-} ou SO_4^{2-}?
(c) Qual seria a energia cinética se uma fonte K_α de Al tivesse sido usada (λ = 8,3393 Å)?
(d) Se o elétron ejetado com a fonte K_α de Mg fosse um elétron Auger, qual seria sua energia cinética com a fonte K_α de Al?

21-5 Um elétron XPS ejetado com uma fonte K_α de Al (λ = 8,3393 Å) teve sua energia medida como 1.052,6 eV em um espectrômetro com função de trabalho de 27,8 eV. Acredita-se que o elétron seja 1*s* de N em $NaNO_3$.
(a) Qual é a energia de ligação do elétron?
(b) Qual seria a energia cinética do elétron se uma fonte K_α de Mg (λ = 9,8900 Å) fosse usada?
(c) Como se pode ter certeza que um pico é devido à XPS e não a um elétron Auger?
(d) Em qual energia de ligação e energia cinética seria esperado um pico de $NaNO_2$, se a fonte K_α de Al fosse usada com o mesmo espectrômetro?

21-6 Suponha que a tela de CRT de um microscópio eletrônico de tunelamento tenha 20 cm de largura. Qual seria a amplitude de tunelamento necessário para se conseguir um aumento de (a) 100 (b) 100 mil?

21-7 Diferencie entre espalhamentos de elétrons elástico e inelástico.

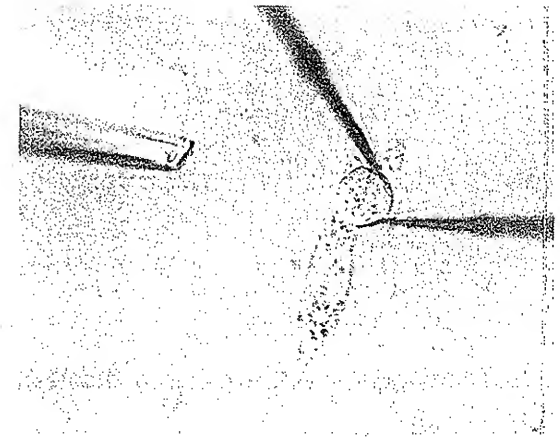
21-8 (a) Nomeie os dois tipos de microscópios de sonda.
(b) Em que eles diferem?
(c) Quais são as vantagens de cada um?
(d) Quais são as desvantagens de cada um?

21-9 O que é tunelamento de rastreamento?

Seção ***IV***

Química Eletroanalítica

22 Introdução à Química Eletroanalítica
23 Potenciometria
24 Coulometria
25 Voltametria



A foto mostra dois microeletrodos próximos de uma célula de medula adrenal bovina e uma micropipeta usada para introdução de reagentes. A célula é da medula da glândula adrenal que é a fonte de adrenalina ou epinefrina, uma catecolamina que é liberada para induzir o mecanismo de "fuga ou luta". Essas células também liberam norepinefrina, outra catecolamina, e têm diâmetro da ordem de 15 μm. As catecolaminas podem ser detectadas por voltametria, que é discutida no Capítulo 25. Quando uma das células adrenais é apropriadamente estimulada, vesículas de 300 nm contendo catecolamina 0,5 M liberam pequenas porções do composto contendo 10^6 a 10^7 moléculas. Eletrodos de aproximadamente 1 μm permitem a determinação de catecolaminas e a resolução de sítios individuais de secreção. Para detalhes, veja K. Pihel, T. J. Schroeder e R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 4532 e T. J. Schroeder, J. A. Jankowski, J. Senyshyn, R. W. Holtz e R. M. Wightman, *J. Biol. Chem.*, 1994, *269*, 17215 (a foto é cortesia de R. M. Wightman)

Nesta seção, são exploradas a teoria e a metodologia da química eletroanalítica. O Capítulo 22 fornece uma fundamentação geral para o estudo dos capítulos seguintes. São apresentadas a terminologia e as convenções da eletroquímica assim como os aspectos teóricos e práticos das medidas de correntes e potenciais eletroquímicos. O Capítulo 23 aborda muitos métodos e aplicações de potenciometria, enquanto que a coulometria da potencial constante, a coulometria da corrrente constante e a eletrogravimetria são discutidas no Capítulo 24. Esta seção encerra-se com uma discussão sobre as muitas facetas da importante e amplamente utilizada técnica de voltametria.

Capítulo

22

Introdução à Química Eletroanalítica

A química eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando ele está tomando parte de uma célula eletroquímica[1]*. As técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e uma abundância de informações que caracterizam e descrevem eletroquimicamente determinados sistemas. Tais informações incluem a estequiometria e a velocidade de transferência de carga interfacial, a velocidade de transferência de massa, a extensão de adsorção e de quimissorção e as velocidades e constantes de equilíbrio de reações químicas.*

Os métodos eletroanalíticos têm algumas vantagens gerais sobre outros tipos de procedimentos discutidos neste livro. Primeiro, as medidas eletroquímicas são freqüentemente específicas para um estado de oxidação particular de um elemento. Por exemplo, os métodos eletroanalíticos tornam possível a determinação da concentração de cada espécie em uma mistura de cério(III) e cério(IV), enquanto que a maioria dos outros métodos analíticos é capaz de revelar apenas a concentração total de cério. Uma segunda vantagem importante é que a sua instrumentação é relativamente barata. O equipamento eletroquímico mais caro talvez custe cerca de $ 20 mil dólares e o preço de um instrumento típico com múltiplas finalidades se situa entre $ 4 mil e $ 5 mil dólares. Ao contrário, muitos equipamentos para espectroscopia custam entre $ 50 mil e $ 250 mil dólares ou mais. Um terceiro aspecto de alguns métodos eletroquímicos, que pode ser uma vantagem ou uma desvantagem, é que eles fornecem informação sobre atividades em vez de sobre as concentrações das espécies químicas. Geralmente, em estudos fisiológicos, as atividades dos íons, como cálcio e potássio, têm mais significado do que as suas concentrações.

O uso inteligente dos vários métodos eletroquímicos que são descritos nos três capítulos que seguem a este requer uma compreensão da teoria básica e dos aspectos práticos da operação de células eletroquímicas de corrente contínua (cc). Este capítulo é dedicado a esses assuntos[2]*.*

22A CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Uma célula eletroquímica cc consiste de dois condutores elétricos chamados *eletrodos*, imersos em soluções apropriadas de eletrólitos. Para que surja uma corrente em uma célula, é necessário (1) que os eletrodos estejam conectados externamente, por meio de um condutor metálico, (2) que as duas soluções de eletrólito estejam em contato para permitir o movimento de íons uma para a outra e (3) que uma reação de transferência de elétrons possa ocorrer em cada um dos eletrodos. A Figura 22-1 mostra um exemplo de uma célula eletroquímica simples. Ela consiste de um eletrodo de zinco mergulhado em uma solução de sulfato de zinco e um eletrodo de cobre em uma solução de sulfato de cobre. As duas soluções estão ligadas por uma *ponte salina* que consiste em um tubo cheio de uma solução que é saturada com cloreto de potássio ou algum outro eletrólito. As duas extremidades do tubo são dotadas de terminais porosos que permitem o movimento de íons através deles mas impedem que o líquido seja sifonado de uma solução de eletrólito para a outra. A finalidade da ponte é isolar o conteúdo das duas meia-células enquanto mantém o contato elétrico entre elas. O isolamento é necessário para impedir a reação direta entre os íons cobre e o eletrodo de zinco. A célula da Figura 22-1 contém duas das chamadas *junções líquidas*, sendo uma na interface entre a solução de sulfato de zinco e a ponte salina e a segunda está na outra extremidade da ponte salina na qual a solução do eletrólito da ponte entra em contato com a solução de sulfato de cobre. Como veremos mais tarde, um pequeno *potencial de junção* é gerado em cada uma dessas interfaces, e ele pode tornar-se importante e influenciar a exatidão da análise.

22A-1 Condução em uma Célula

A carga é conduzida por três processos distintos nas várias partes da célula mostrada na Figura 22-1:

1. Nos eletrodos de zinco e cobre, assim como no condutor externo, os elétrons atuam como transportadores movendo-se a partir do zinco, através do condutor, até o cobre.
2. Dentro das soluções, o fluxo de elétrons envolve a migração tanto de cátions como de ânions. Na meia-célula da esquerda, íons zinco migram para longe do eletrodo, enquanto que os íons sulfato e hidrogênio sulfato se aproximam dele; no outro compartimento, íons cobre se aproximam do eletrodo e os ânions se afastam dele. Dentro da ponte salina, a eletricidade é conduzida pela migração de íons potássio para a direita e de íons cloreto para a esquerda. Assim, todos os íons das três soluções participam do fluxo de eletricidade.
3. Um terceiro processo ocorre nas superfícies dos dois eletrodos. Aqui uma reação de oxidação ou de redução fornece um mecanismo pelo qual a condução iônica da solução é acoplada à condução eletrônica do eletrodo para gerar o circuito completo para o fluxo de cargas. Os processos nos dois eletrodos são descritos pelas equações

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad (22\text{-}1)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad (22\text{-}2)$$

22A-2 Estrutura da Solução: A Camada Dupla

É importante observar que as medidas eletroquímicas envolvem sistemas heterogêneos porque um eletrodo pode apenas doar ou receber elétrons de uma espécie que esteja presente em uma camada de solução imediatamente adjacente ao eletrodo. Assim, esta camada pode ter uma composição significantemente diferente da composição do restante da solução.

Por exemplo, vamos considerar a estrutura da solução imediatamente adjacente a um eletrodo quando um potencial positivo é inicialmente aplicado ao eletrodo. Imediatamente após a aplicação do potencial, haverá um pico momentâneo de corrente, que decai rapidamente até zero se nenhuma espécie reativa estiver presente na superfície do

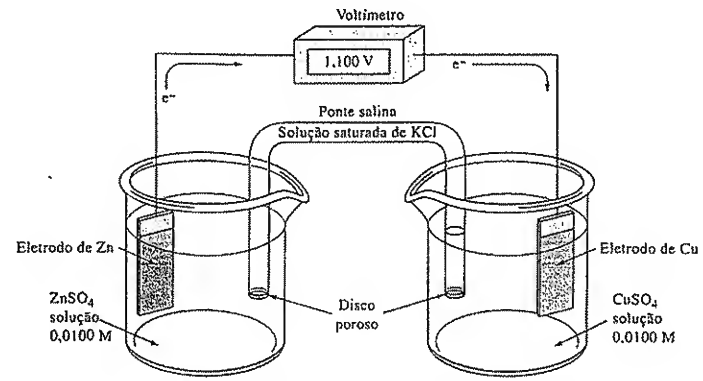


Figura 22-1 Uma célula eletroquímica galvânica com ponte salina.

[1] Alguns trabalhos de referência em eletroquímica e suas aplicações incluem: A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 1980; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak and J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, 2nd. ed. New York: Wiley, 1995; J. Koryta and J. Dvorak, *Principles of Electrochemistry*. New York: Wiley, 1987; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd. ed., P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds, New York: Marcel Dekker, 1996; Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd. ed. New York: Ellis Horwood, 1994. A clássica, e ainda útil, monografia que trata de química eletroanalítica é J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd. ed. New York: Interscience, 1958.

[2] Para revisões resumidas sobre os progressos dos equipamentos para eletroquímica, veja S. Borman, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 347A; J. Osteryoung, *Science*, 1982, *218*, 261.

eletrodo. Essa corrente é uma corrente de carga que cria um excesso (ou uma deficiência) de carga negativa na superfície dos dois eletrodos. Entretanto, como conseqüência da mobilidade iônica, as camadas de solução imediatamente adjacentes aos eletrodos adquirem carga oposta. Esse efeito está ilustrado na Figura 22-2a. A superfície do eletrodo metálico é mostrada com um excesso de carga positiva como conseqüência de um potencial positivo aplicado. A camada carregada de solução consiste de duas partes: (1) uma camada interna compacta (d_0 a d_1), na qual o potencial diminui linearmente com a distância até a superfície do eletrodo, e (2) uma camada difusa (d_1 a d_2) que decresce exponencialmente (veja Figura 22-2b). Esse conjunto de cargas na superfície do eletrodo e na solução adjacente a esta superfície é chamado de *camada dupla elétrica*.

22A-3 Correntes Faradaicas e Não-Faradaicas

Dois tipos de processos podem conduzir correntes através de uma interface eletrodo/solução. Um tipo envolve uma transferência direta de elétrons via uma reação de oxidação em um eletrodo e uma reação de redução no outro. Processos desse tipo são chamados *processos faradaicos* porque são governados pela lei de Faraday, que estabelece que a quantidade de produto de uma reação química em um eletrodo é proporcional à corrente; as correntes resultantes são chamadas de *correntes faradaicas*.

Sob certas condições, uma célula mostra um intervalo de potenciais no qual os processos faradaicos são impedidos em um ou em ambos os eletrodos por razões termodinâmicas ou cinéticas. Nesse caso, a condução de correntes alternadas pode ocorrer continuamente. Com essas correntes, a inversão da relação de carga ocorre em cada meio-ciclo à medida que os íons negativos primeiramente e íons positivos em seguida são atraídos alternadamente para a superfície do eletrodo. Energia elétrica é consumida e convertida em calor pelo atrito associado ao movimento iônico. Assim, cada superfície de eletrodo comporta-se como se fosse uma placa de um capacitor, cuja capacitância pode ser grande (de várias centenas a vários milhares de microfaradays por cm^2). A corrente capacitiva aumenta com a freqüência e com a área do eletrodo; controlando essas variáveis, é possível arranjar condições tais que essencialmente toda a corrente alternada na célula é transportada através da interface do eletrodo por esse processo não-faradaico.

Para compreender a diferença básica entre uma corrente faradaica e uma não-faradaica, imagine um elétron viajando de um circuito externo para uma superfície do eletrodo. Quando o elétron atinge a interface da solução, pode acontecer somente uma de duas alternativas. Ele pode permanecer na superfície do eletrodo e aumentar a carga na camada dupla, o que constitui uma corrente não-faradaica. A outra alternativa é ele deixar a superfície do eletrodo e se transferir para uma espécie em solução, tornando-se assim parte de uma corrente faradaica.

22A-4 Transferência de Massa em Células com a Passagem de Corrente

Como um eletrodo pode conseguir informações apenas de uma camada muito fina de solução na superfície do eletrodo (d_0 a d_1 na Figura 22-2a), uma corrente faradaica requer transferência contínua de massa de espécies reativas da solução como um todo para a superfície do eletrodo. Três mecanismos proporcionam essa transferência de massa: *convecção*, *migração* e *difusão*. A convecção envolve o mecanismo de movimento da solução como resultado de agitação ou do fluxo da solução que passa pela superfície do eletrodo. A migração é o movimento de íons através da solução causado por atração eletrostática entre os íons e o eletrodo carregado. A difusão é o movimento de espécies devido ao gradiente de concentração. Uma abordagem detalhada desses mecanismos de transferência de massa encontra-se na Seção 22E-3.

22A-5 Células Galvânicas e Eletrolíticas

A reação resultante que ocorre na célula mostrada na Figura 22-1 é a soma das duas reações de *meia-célula* mostradas nas Equações 22-1 e 22-2. Isto é:

$$Zn(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu(s)$$

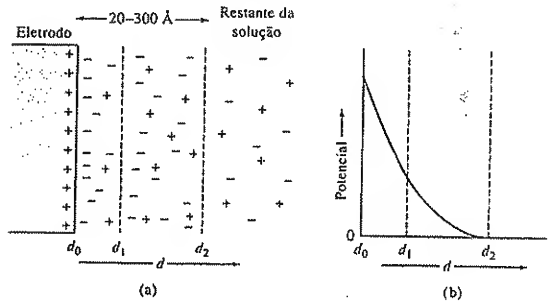


Figura 22-2 Camada dupla elétrica formada na superfície do eletrodo como resultado de um potencial aplicado.

O potencial que aparece nesta célula é uma medida da tendência para esta reação ocorrer em busca do equilíbrio. Assim, conforme mostrado na Figura 22-1, quando as atividades dos íons cobre e zinco forem de 0,0100 M, um potencial de 1,100 V aparecerá, mostrando que a reação está longe do equilíbrio. Conforme a reação prossegue, o potencial torna-se cada vez menor e, finalmente, atinge o valor 0,000 V quando o sistema chega ao equilíbrio.

Células, como a mostrada na Figura 22-1, que estão operando de modo a produzir energia elétrica, são chamadas de *células galvânicas*. Ao contrário, *células eletrolíticas* consomem energia elétrica. Por exemplo, a célula em discussão poderia ser eletrolítica se conectássemos o terminal negativo de uma fonte cc ao eletrodo de zinco e o terminal positivo ao eletrodo de cobre. Se a saída dessa fonte fosse um pouco maior do que 1,1 V, as reações nos dois eletrodos seriam invertidas e a reação resultante da célula seria:

$$Cu(s) + Zn^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Zn(s)$$

Uma célula na qual a inversão da direção da corrente simplesmente inverte as reações nos dois eletrodos é chamada de *célula quimicamente reversível*.

22A-6 Ânodos e Cátodos

Por definição, o *cátodo* de uma célula eletroquímica é o eletrodo no qual ocorre a redução e o *ânodo* é o eletrodo no qual ocorre a oxidação. Essas definições se aplicam tanto a células galvânicas como eletrolíticas. Para a célula galvânica mostrada na Figura 22-1, o eletrodo de cobre é o cátodo e o eletrodo de zinco é o ânodo. Quando essa mesma célula opera como célula eletrolítica, o eletrodo de cobre torna-se o ânodo e o eletrodo de zinco torna-se o cátodo.

22A-7 Célula sem Junções Líquidas

A interface entre duas soluções contendo diferentes eletrólitos ou diferentes concentrações do mesmo eletrólito é chamada de *junção líquida*. Freqüentemente, células eletroquímicas contêm uma ou mais junções líquidas. Por exemplo, a célula mostrada na Figura 22-1 tem duas junções líquidas, uma entre a solução de sulfato de zinco e uma extremidade da ponte salina e a outra entre a solução de sulfato de cobre e a ponte salina. Junções líquidas são algumas vezes importantes em medidas eletroquímicas devido a um pequeno *potencial de junção* que surge nessas interfaces e que influencia a magnitude total dos potenciais de célula medidos. A causa e o efeito dos potenciais de junção são discutidos mais detalhadamente na Seção 22B-2 e no Capítulo 23.

Algumas vezes é possível e vantajoso preparar células nas quais os eletrodos compartilham um eletrólito, eliminando assim o efeito de potenciais de junção. Um exemplo de uma célula desse tipo está representado na Figura 22-3. Nesse caso, a reação no cátodo de prata pode ser escrita como:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$$

O hidrogênio é consumido no ânodo de platina:

$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-$$

A reação completa da célula é então obtida multiplicando-se cada termo da primeira equação por 2 e fazendo-se a soma. Isto é:

$$2AgCl(s) + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

A reação direta entre hidrogênio e cloreto de prata sólido é tão lenta que o eletrólito comum pode ser usado sem implicar em perda significante da eficiência da célula devido à reação direta entre componentes da célula.

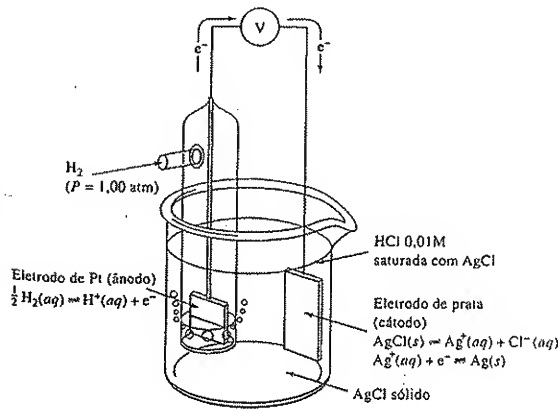


Figura 22-3 Uma célula galvânica sem junção líquida.

A reação do cátodo nessa célula é de interesse porque pode ser considerada como sendo o resultado de um processo de duas etapas descritos pelas equações:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$

A dissolução do cloreto de prata pouco solúvel ocorre no primeiro passo, proporcionando uma concentração essencialmente constante de íons prata que são então reduzidos no segundo passo.

A reação anódica nessa célula é também um processo de duas etapas que podem ser formuladas como:

$$H_2(g) \rightleftharpoons H_2(aq)$$

$$H_2(aq) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$

Aqui, o hidrogênio gasoso é borbulhado através da superfície de um eletrodo de platina de modo que a concentração do gás na superfície seja mantida em um nível constante. Observe que, neste caso, o eletrodo inerte de platina não participa diretamente da reação, serve somente como receptador de elétrons.

A célula na Figura 22-3 se comporta como uma célula galvânica que desenvolve um potencial de cerca de 0,46 V. Esta célula também é quimicamente reversível e pode ser operada como uma célula eletrolítica através da aplicação de um potencial externo um pouco maior do que 0,46 V.

22A-8 Representação Esquemática das Células

Para simplificar a descrição das células, os químicos geralmente usam uma notação abreviada. Por exemplo, as células mostradas nas Figuras 22-1 e 22-3 podem ser descritas como

$$Zn \mid ZnSO_4(a_{Zn^{2+}} = 0{,}0100) \parallel CuSO_4(a_{Cu^{2+}} = 0{,}0100) \mid Cu$$

$$Pt, H_2(p = 1\ atm) \mid H^+(0{,}01\ M), Cl^-(0{,}01\ M), AgCl(sol.\ sat.) \mid Ag$$

Por convenção, *o ânodo e a informação sobre a solução que está em contato com ele sempre são escritos à esquerda*. Linhas verticais simples representam limites entre fases através das quais podem surgir diferenças de potencial. Assim, no primeiro exemplo, uma parte do potencial da célula é a diferença de potencial no limite de fases entre o eletrodo de zinco e a solução de sulfato de zinco. Pequenas diferenças de potencial também surgem nas junções líquidas. Assim, duas linhas verticais são inseridas entre as soluções de sulfato de zinco e de cobre e correspondem a duas junções nas duas extremidades da ponte salina. O cátodo é então representado simbolicamente por outra linha vertical separando a solução do eletrólito do eletrodo de cobre. Como o potencial de uma célula depende das atividades dos componentes da célula, é prática comum indicar os dados de atividade ou de concentração dos constituintes da célula entre parênteses.

Na segunda célula, há somente dois limites entre fases porque o eletrólito é comum a ambos os eletrodos. Uma representação abreviada dessa célula seria:

$$Pt \mid H_2\ (sol.\ sat.), HCl\ (0{,}01\ M), Ag^+\ (1{,}8 \times 10^{-8}\ M) \mid Ag$$

Neste caso, a concentração de hidrogênio molecular é a da solução saturada. Na ausência de dados de pressão parcial, considera-se 1,00 atm. A concentração molar do íon prata indicada foi calculada a partir da constante do produto de solubilidade do cloreto de prata.

22B POTENCIAIS EM CÉLULAS ELETROANALÍTICAS

Métodos eletroanalíticos podem estar baseados na medida de (1) corrente em uma célula eletroquímica em potencial fixo ou (2) potencial de uma célula enquanto a corrente é fixada em um valor constante. Entretanto, em geral, em um experimento de eletroquímica, o pesquisador pode controlar somente o potencial da célula em um nível desejado e medir a corrente resultante ou vice-versa. Escolher controlar uma variável impede qualquer controle independente da outra.

Nesta seção, consideramos primeiro a termodinâmica das células eletroquímicas e a relação entre as atividades dos participantes das reações típicas da célula e o potencial observado na célula. Descreveremos, então, a causa dos potenciais de junção encontrados na maioria das células eletroquímicas. Na Seção 22C, consideramos os potenciais dos cátodos e ânodos individuais que compõem as células.

22B-1 A Termodinâmica dos Potenciais de Célula

É importante compreender que o potencial de uma célula eletroquímica está relacionado com as *atividades* dos reagentes e produtos da reação da célula e indiretamente com suas concentrações molares. Faremos uma aproximação, considerando as atividades iguais às concentrações molares, mas deve-se sempre ter em mente que essa suposição pode gerar erros no potencial calculado. A relação entre a atividade e uma espécie química e sua concentração é apresentada no Apêndice 2.

Lembremos que a atividade a_X da espécie X é dada por:

$$a_X = \gamma_X[X] \qquad (22\text{-}3)$$

Aqui, γ_X é o coeficiente de atividade do soluto X e o termo entre colchetes é a concentração molar de X. Em alguns exemplos, por conveniência assumiremos, que o coeficiente de atividade se aproxima da unidade e que a concentração molar e a atividade da espécie são idênticas.

Esta seção trata do modo como as atividades dos reagentes e dos produtos afetam o potencial de uma célula eletroquímica. Usaremos como exemplo a célula esquematizada na Figura 22-3 na qual a reação da célula é:

$$2AgCl(s) + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^- + 2H^+ \qquad (22\text{-}4)$$

A constante de equilíbrio K desta reação é dada por:

$$K = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2 \cdot a_{Ag}^2}{p_{H_2} \cdot a_{AgCl}^2}$$

onde a são as atividades das várias espécies indicadas pelos subscritos e p_{H_2} é a pressão parcial do hidrogênio em atmosferas.

No Apêndice 2, está indicado que a atividade de um sólido puro é a unidade, quando ele está presente em excesso (isto é, $a_{Ag} = a_{AgCl} = 1{,}00$). Portanto, pode ser usada a seguinte equação simplificada:

$$K = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2}{p_{H_2}} \qquad (22\text{-}5)$$

É conveniente definir uma segunda grandeza, Q, tal que:

$$Q = \frac{(a_{H^+})_i^2 (a_{Cl^-})_i^2}{(p_{H_2})_i} \qquad (22\text{-}6)$$

O subscrito i indica que os termos entre parênteses representam atividades instantâneas e *não atividades de equilíbrio*. Portanto, a grandeza Q não é uma constante mas varia continuamente até que o equilíbrio seja atingido; ponto este em que a grandeza Q torna-se igual a K e os subscritos i são retirados.

Da termodinâmica, pode-se mostrar que a mudança na energia livre ΔG de uma reação de célula (isto é, o trabalho máximo que pode ser obtido a temperatura e pressão constantes) é dada por:

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K} \qquad (22\text{-}7)$$

onde R é a constante dos gases (8,316 J · mol^{-1}·K^{-1}) e T é a temperatura em kelvins; ln refere-se ao logaritmo na base e. Essa relação implica que a magnitude da energia livre do sistema depende de quão distante do equilíbrio o sistema está. Também pode ser mostrado que o potencial da célula $E_{célula}$ está relacionado com a energia livre através da relação:

$$\Delta G = -nFE_{célula} \qquad (22\text{-}8)$$

onde F é o faraday (96.485 coulombs por mol de elétrons) e n é o número de mols de elétrons associados ao processo de oxidação/redução (neste exemplo, $n = 2$).

A substituição das Equações 22-6 e 22-8 em 22-7, após rearranjo, conduz a:

$$E_{célula} = -\frac{RT}{nF} \ln Q + \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$= -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})_i^2 (a_{Cl^-})_i^2}{(p_{H_2})_i} + \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (22\text{-}9)$$

O último termo nesta equação é uma constante, chamada *potencial-padrão de eletrodo*, $E^0_{célula}$, da célula. Isto é:

$$E^0_{célula} = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (22\text{-}10)$$

A substituição da Equação 22-10 na Equação 22-9 leva a:

$$E_{célula} = E^0_{célula} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})_i^2 (a_{Cl^-})_i^2}{(p_{H_2})_i} \qquad (22\text{-}11)$$

Observe que o potencial-padrão é igual ao *potencial de célula quando os reagentes e os produtos têm atividades e pressões unitárias*.

A Equação 22-11 é uma forma da *equação de Nerst*, que recebeu este nome em homenagem ao físico-químico alemão Walther Nernst (1864-1941) que foi premiado em 1920 com o Nobel.

Esta equação tem ampla aplicação em química eletroanalítica.

22B-2 Potenciais de Junções Líquidas

Quando duas soluções de eletrólitos de diferentes composições são colocadas em contato uma com a outra, surge um potencial na interface. Este *potencial de junção* é causado por uma distribuição desigual de cátions e ânions ao longo dos limites de contato devido a diferenças nas velocidades de difusão dessas espécies.

Considere a junção líquida no sistema:

$$HCl\ (1\ M) \mid HCl\ (0{,}01\ M)$$

Os íons hidrogênio e cloreto tendem a difundir através dessa fronteira indo da solução mais concentrada para a mais diluída, sendo que a força motriz que direciona esse movimento é proporcional à diferença de concentração. A velocidade na qual os vários íons difundem sob influência de uma força fixa varia consideravelmente (isto é, as *mobilidades* são diferentes). No exemplo, os íons hidrogênio são várias vezes mais móveis do que os íons cloreto. Como conseqüência, há uma tendência de que os íons hidrogênio difundam mais rápido que os íons cloreto; uma separação de cargas é o resultado final (veja a Figura 22-4). O lado mais diluído da fronteira torna-se positivamente carregado devido à difusão mais rápida dos íons hidrogênio; o lado mais concentrado, portanto, adquire uma carga negativa devido ao excesso dos íons cloreto mais lentos. A carga que aparece tende a neutralizar as diferenças nas mobilidades dos dois íons e, como conseqüência, o equilíbrio é logo atingido. A diferença de potencial de junção resultante dessa separação de cargas pode atingir valores como 30 mV ou mais.

Em um sistema simples, tal como o mostrado na Figura 22-4, a magnitude do potencial de junção pode ser calculada conhecendo-se as mobilidades dos dois íons envolvidos. Entretanto, dificilmente uma célula de importância analítica tem uma composição suficientemente simples para permitir esse cálculo[3].

[3] Para métodos de aproximação de potenciais de junção, veja A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*, p. 62-72. New York: Wiley. 1980.

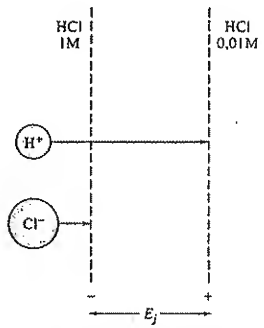


Figura 22-4 Representação esquemática de uma junção líquida mostrando a fonte de um potencial de junção E_j. O comprimento das flechas corresponde à mobilidade relativa dos dois íons.

Foi verificado, de forma experimental, que a magnitude do potencial de junção pode ser grandemente reduzida pela introdução de uma solução de eletrólito concentrada (uma ponte salina) entre as duas soluções. A eficiência da ponte salina melhora, não somente à medida que a concentração do sal aumenta mas também conforme as mobilidades dos íons do sal se aproximam umas das outras em magnitude. Uma solução saturada de cloreto de potássio é particularmente eficiente sob ambos os pontos de vista; sua concentração é um pouco acima de 4 M à temperatura ambiente e, o que é igualmente importante, as mobilidades dos seus íons diferem em apenas 4%. Quando o íon cloreto interfere, uma solução concentrada de nitrato de potássio pode ser usada em substituição. Com tais pontes salinas, o potencial de junção resultante tem valores tipicamente da ordem de alguns poucos milivolts ou menos, uma quantia desprezível em muitos casos, mas não em todas as medidas analíticas.

22C POTENCIAIS DE ELETRODOS

É útil pensar na reação de uma célula eletroquímica como parte de duas *reações de meia-célula*, cada uma delas com um *potencial de eletrodo* característico associado a ela. Como será mostrado mais tarde, esses potenciais de eletrodo medem a força motriz das duas semi-reações *quando, por convenção, ambas são escritas como reações de redução*. Assim, as duas reações de meia-célula ou de eletrodos para a célula mostrada na Figura 22-3 são:

$$2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

Consideramos que os potenciais de eletrodos E_{AgCl} e E_{H^+} são conhecidos para as duas semi-reações. Para se obter a reação da célula, a segunda semi-reação é subtraída da primeira para resultar em:

$$2AgCl(s) + H_2 \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2H^+ + 2Cl^-$$

Analogamente, o potencial da célula $E_{célula}$ é obtido subtraindo o potencial de eletrodo da segunda reação do potencial da primeira. Isto é:

$$E_{célula} = E_{AgCl} - E_{H^+}$$

Uma forma mais geral dessa relação é:

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ânodo} \quad (22\text{-}12)$$

onde $E_{cátodo}$ e $E_{ânodo}$ são os potenciais de eletrodos para as semi-reações catódica e anódica.

22C-1 Natureza dos Potenciais de Eletrodo

O potencial de uma célula eletroquímica é a *diferença* entre o potencial do cátodo e o do ânodo, e é importante ter uma idéia clara de o que significa o potencial de um eletrodo: é uma medida da energia de um elétron do eletrodo. Para um condutor metálico imerso em uma solução de um eletrólito, todo excesso de carga reside *na sua superfície*, e é possível ajustar a densidade de carga nessa superfície ajustando a saída de uma fonte externa de energia ligada ao condutor. À medida que a fonte externa força os elétrons para a superfície de um eletrodo, os elétrons acumulam-se em uma região e a energia aumenta devido à repulsão coulombiana. Resulta um aumento do potencial *negativo*. Se o circuito externo retira elétrons em quantidade suficiente do eletrodo, a superfície terá carga positiva e se desenvolve um potencial *positivo*. Também é possível variar a energia do elétron, e portanto o potencial, de um eletrodo metálico, variando-se a composição da solução na qual ele está imerso. Por exemplo, há um potencial em um eletrodo de platina imerso em uma solução contendo ferrocianeto e ferricianeto como resultado do equilíbrio:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

Se a concentração de $Fe(CN)_6^{4-}$ for muito maior que a de $Fe(CN)_6^{3-}$, o primeiro doa elétrons para o metal, atribuindo carga negativa à superfície do metal. Nessas condições, o potencial do eletrodo é negativo. Por outro lado, se $Fe(CN)_6^{3-}$ estiver presente em excesso, elétrons são removidos do eletrodo, causando a formação de camada superficial de íons na solução e deixando uma carga positiva na superfície do eletrodo. O eletrodo de platina exibe, então, um potencial positivo.

Deve-se enfatizar que *não existe um método* para determinar o valor absoluto do potencial de um único eletrodo, uma vez que os dispositivos de medida de voltagem determinam apenas *diferenças* de potencial. Um condutor do dispositivo é conectado ao eletrodo em questão. Entretanto, para medir uma diferença de potencial, o segundo condutor deve ser colocado em contato com a solução do eletrólito da meia-célula em questão. Esse último contato inevitavelmente envolve uma interface sólido-solução e assim atua como uma segunda meia-célula na qual a reação química *também deve ocorrer* se houver fluxo de carga. Um potencial será associado a essa segunda reação. Assim, um valor absoluto para o potencial de meia-célula desejado não é medido; em vez disso, o que se mede é a diferença entre o potencial de interesse e o potencial de meia-célula para o contato entre o dispositivo de medida de voltagem e a solução.

Nossa inabilidade em medir potenciais absolutos para processos de meia-célula não é um problema sério porque os *potenciais relativos de meia-célula*, medidos contra um eletrodo de referência comum, também são bastante úteis. Esses potenciais relativos podem ser combinados para dar o potencial real da célula; além disso, podem ser usados para calcular constantes de equilíbrio de processos de oxidação/redução.

Para desenvolver uma listagem útil de potenciais relativos de meia-célula ou potenciais de eletrodo, é necessário um *eletrodo de referência* cuidadosamente definido, que seja aceito por toda a comunidade de químicos. O *eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH)*, ou o *eletrodo normal de hidrogênio (ENH)*, constitui esta meia-célula.

22C-2 O Eletrodo-Padrão de Hidrogênio (EPH)

Eletrodos de gás hidrogênio foram largamente usados nos estudos iniciais de eletroquímica, não apenas como eletrodos de referência mas também como eletrodos indicadores para a determinação de pH. A composição desse tipo de eletrodo pode ser representada como

$$Pt, H_2(p\ atm) \mid H^+(a_{H^+} = x)$$

Como sugerido pelo termo entre parênteses, o potencial na superfície da platina depende da atividade do íon hidrogênio da solução e da pressão parcial do hidrogênio usado para saturar a solução.

A meia-célula mostrada à esquerda na Figura 22-5 ilustra os componentes de um eletrodo de hidrogênio típico. O condutor é fabricado de folha de platina, que foi *platinizada*, um processo no qual o metal é revestido com uma camada finamente dividida de platina por redução química rápida ou eletroquímica de H_2PtCl_6. A platina finamente dividida na superfície do eletrodo não reflete luz como faz a platina polida e, por isso, o eletrodo parece preto. Assim, a platina finamente dividida é chamada de *negro de platina*. O negro de platina proporciona uma grande área superficial para assegurar que a reação

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

prossiga rapidamente na superfície do eletrodo. Como destacado anteriormente, o fluxo de hidrogênio serve simplesmente para manter a solução adjacente ao eletrodo saturada com relação ao gás.

O eletrodo de hidrogênio pode atuar como ânodo ou cátodo, dependendo da meia-célula com a qual esteja acoplado por meio da ponte salina, como mostrado na Figura 22-5. O hidrogênio é oxidado a íons hidrogênio quando o eletrodo é um ânodo. A reação inversa ocorre quando ele é um cátodo. Então, sob condições adequadas, o eletrodo de hidrogênio é eletroquimicamente reversível.

O potencial de um eletrodo de hidrogênio depende da temperatura, da atividade do íon hidrogênio e da pressão do hidrogênio na superfície do eletrodo. Valores para essas variáveis experimentais devem ser cuidadosamente definidos para a meia-célula que serve como referência. Especificações para o *eletrodo-padrão de hidrogênio* requerem que a atividade do íon hidrogênio seja igual a um e que a pressão parcial do hidrogênio seja exatamente uma atmosfera. *Por convenção, o potencial desse eletrodo foi associado ao valor de exatamente zero em todas as temperaturas.*

22C-3 Eletrodos de Referência Práticos

Embora o eletrodo-padrão de hidrogênio seja de fundamental importância, a dificuldade de preparar a superfície do eletrodo e de controlar as atividades dos reagentes tor-

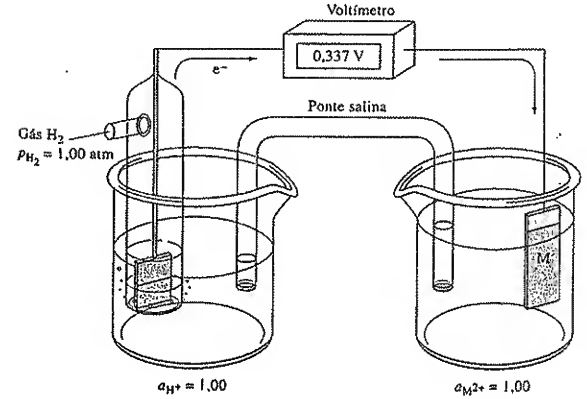


Figura 22-5 Definição do potencial-padrão de eletrodo para $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons M(s)$.

nam o seu uso quase impraticável, de modo que ele raramente é utilizado pelos químicos para medidas rotineiras. Em vez dele, eletrodos de referência que são de preparo simples, mais resistentes e de uso mais fácil são normalmente usados em substituição aos eletrodos de gás hidrogênio. Um dos mais comuns é o eletrodo de prata/cloreto de prata. Esse eletrodo pode ser preparado pela aplicação de um potencial oxidante a um fio de prata imerso em solução diluída de ácido clorídrico. Uma fina cobertura de cloreto de prata é formada e adere fortemente ao fio. O fio é, então, imerso em solução saturada de cloreto de potássio. Uma ponte salina conecta a solução de cloreto de potássio ao sistema de eletrodo que está sendo estudado. O potencial desse eletrodo é cerca de 0,2 V positivo com relação ao potencial-padrão de hidrogênio. A semi-reação do eletrodo é:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Cl^- + Ag(s)$$

Um segundo eletrodo de referência amplamente usado é o eletrodo calomelano saturado (ECS), que consiste em um depósito de mercúrio em contato com a solução que está saturada com cloreto de mercúrio(I) (calomelano) e também com cloreto de potássio. Um fio de platina mergulhado no mercúrio proporciona o contato elétrico com o outro condutor e uma ponte salina até o segundo eletrólito completa o circuito. O potencial dessa referência é cerca de 0,24 V positivo. A reação do eletrodo é:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- + 2Hg(l)$$

Descrições mais detalhadas dos sistemas de eletrodos de referência de prata/cloreto de prata e de calomelano podem ser encontradas na Seção 23A.

22C-4 Definição do Potencial de Eletrodo

Potenciais de eletrodo são *definidos* como *potenciais de célula* para uma célula que consiste do eletrodo em questão *atuando como um cátodo* e o eletrodo-padrão de hidrogênio *atuando como um ânodo*. Deve-se enfatizar que, apesar do seu nome, um potencial de eletrodo é, na realidade, o potencial de uma *célula* eletroquímica que contém como ânodo um eletrodo de referência cuidadosamente definido. Ele poderia ser chamado mais apropriadamente de "potencial de eletrodo relativo" (mas raramente é). Observe que essa célula pode ser galvânica ou eletrolítica, dependendo da energia do elétron do eletrodo em questão. Assim, quando essa energia for maior do que a do eletrodo-padrão de hidrogênio, o potencial do eletrodo será negativo; quando a energia do elétron do eletrodo em questão for menor do que a do eletrodo-padrão de hidrogênio, o potencial do eletrodo será positivo.

A célula na Figura 22-5 ilustra a definição do potencial de eletrodo para a semi-reação:

$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M(s)$$

Neste caso, a meia-célula da direita (o cátodo) consiste de uma tira de metal M em contato com uma solução de M^{n+}. A meia-célula da esquerda (o ânodo) é o eletrodo-padrão de hidrogênio. Por definição, o potencial E observado no dispositivo de medida de voltagem é o potencial de eletrodo para o par M/M^{n+}. Aqui, consideramos que os potenciais das junções na ponte salina são nulos. Se assumimos também que a atividade do íon M^{n+} em solução é exatamente igual 1,00, o potencial é chamado de *potencial-padrão do eletrodo* para o sistema e é designado pelo símbolo E^0. Isto é, o potencial-padrão do eletrodo para uma semi-reação é o potencial do eletrodo quando todos os reagentes e produtos têm atividade igual a um.

Se M na figura for cobre e se a atividade do íon cobre na solução for igual a 1,00, o compartimento à direita comporta-se como um cátodo de uma célula galvânica e o potencial observado é +0,337 V como mostrado na figura. A reação espontânea da célula é:

$$Cu^{2+} + H_2(g) \rightleftharpoons Cu(s) + 2H^+$$

Como o eletrodo de cobre é o cátodo, o potencial medido é, *por definição*, o potencial de eletrodo para a meia-célula Cu/Cu^{2+}. Observe que o eletrodo de cobre é positivo com relação ao eletrodo de hidrogênio; isto é, elétrons fluem no circuito externo do ânodo negativo de hidrogênio para o cátodo de cobre. Por esta razão, o potencial de eletrodo tem sinal positivo e escrevemos:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = +0,337V$$

Se M, na Figura 22-5, for cádmio em vez de cobre, e se a solução tiver atividade do íon cádmio igual a 1,00, o potencial observado é de –0,403 V. Nesse caso, o cádmio atua como o ânodo da célula galvânica de modo que os elétrons se deslocam do cádmio para o eletrodo de hidrogênio. Por essa razão, o potencial tem sinal negativo. A reação espontânea da célula é:

$$Cd(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^- + H_2(g)$$

e pode ser escrita:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0,403V$$

Um eletrodo de zinco em uma solução de íons zinco com atividade unitária exibe potencial de –0,763 V quando acoplado ao eletrodo-padrão de hidrogênio. Como ele é o ânodo em uma célula galvânica, seu potencial de eletrodo também é negativo.

Os potenciais-padrão de eletrodos para as quatro meias-células descritas podem ser arranjados na ordem:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = +0,337V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^0 = 0,000V$$

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0,403V$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^0 = -0,763V$$

Biblioteca Central/UEPB

As magnitudes desses potenciais-padrão de eletrodos mostram as forças relativas das quatro espécies iônicas como receptoras de elétrons (agentes oxidantes), isto é, em forças decrescentes como agentes oxidantes: $Cu^{2+} > H^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

22C-5 Convenção de Sinais para Potenciais de Eletrodos

Talvez não seja surpreendente que a escolha do sinal dos potenciais de eletrodos tenha gerado muita controvérsia e confusão ao longo do desenvolvimento da eletroquímica. Em 1953, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry), reunida em Estocolmo, tentou resolver essa controvérsia. A convenção de sinal adotada nesse encontro foi chamada de convenção da IUPAC ou de Estocolmo; é a convenção usada atualmente pela maioria dos químicos.

Qualquer convenção de sinais deve estar baseada no processo de meia-célula escrito de um único modo – isto é, inteiramente como oxidação ou como redução. De acordo com a convenção da IUPAC, o termo *potencial de eletrodo* (ou mais exatamente *potencial de eletrodo relativo*) está reservado exclusivamente para semi-reações escritas como reduções. Não há objeção ao uso do termo *potencial de oxidação* para indicar um processo de eletrodo escrito no sentido oposto, mas *um potencial de oxidação nunca deve ser chamado de potencial de eletrodo.*

O sinal do potencial de eletrodo é determinado pelo sinal verdadeiro do eletrodo de interesse quando acoplado ao eletrodo-padrão de hidrogênio em uma célula galvânica. Assim, um eletrodo de zinco ou de cádmio se comportará como o ânodo a partir do qual os elétrons fluem através do circuito externo até o eletrodo-padrão de hidrogênio. Esses eletrodos metálicos são, portanto, os terminais negativos de tais células galvânicas e seus potenciais de eletrodos estão *associados* a valores negativos. Assim:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^0 = -0,763V$$

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0,403V$$

O potencial do eletrodo de cobre, por outro lado, é dado com sinal positivo porque o cobre se comporta como o cátodo na célula galvânica construída com esse eletrodo e o eletrodo de hidrogênio; elétrons vão para o eletrodo de cobre através do circuito externo. Ele é então o terminal positivo da célula galvânica e, para o cobre, podemos escrever:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = +0,337V$$

É importante tornar a enfatizar que os potenciais de eletrodo e seus sinais se aplicam a semi-reações *escritas como reduções*. Tanto zinco como cádmio são oxidados pelo íons hidrogênio; as reações espontâneas são então as de oxidação. É evidente, portanto, que o *sinal do potencial de eletrodo indicará se a reação de redução é ou não espontânea com relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio*. Assim, o sinal positivo do potencial para o eletrodo de cobre significa que a reação

$$Cu^{2+} + H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + Cu(s)$$

ocorre para a direita sob condições normais. O potencial de eletrodo negativo para o zinco, por outro lado, significa que a reação análoga

$$Zn^{2+} + H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + Zn(s)$$

não ocorre a menos que seja forçada através da aplicação de um potencial externo. Além disso, o equilíbrio favorece a espécie da esquerda.

22C-6 Efeito da Atividade sobre o Potencial do Eletrodo

Vamos considerar a semi-reação:

$$pP + qQ + \text{L L} + ne^- \rightleftharpoons rR + sS\text{L L}$$

onde as letras maiúsculas representam as fórmulas das espécies em reação (sejam carregadas ou não), e^- representa o elétron e as letras minúsculas em itálico indicam o número de mols de cada espécie (incluindo elétrons) que participa da reação de meia-célula. Empregando os mesmos argumentos usados no caso da célula prata/cloreto de prata na Seção 22B-1, obtemos

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_R)_i^r \cdot (a_S)_i^s \cdots}{(a_P)_i^p \cdot (a_Q)_i^q \cdots}$$

Na temperatura ambiente (298 K), o conjunto de constantes antes do logaritmo tem unidades de joules por coulomb ou volt. Portanto:

$$\frac{RT}{nF} = \frac{8,316\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\text{K}}{n \times 96487\text{C mol}^{-1}} = \frac{2,568\times10^{-2}\ \text{J C}^{-1}}{n} = \frac{2,568\times10^{-2}}{n}\text{V}$$

Para converter o logaritmo da base natural para a base dez, multiplica-se por 2,303, e a equação pode ser escrita como:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n}\log\frac{(a_R)^r \cdot (a_S)^s \text{L L}}{(a_P)^p \cdot (a_Q)^q \text{L L}} \qquad (22\text{-}13)$$

Por conveniência, também tiramos os subscritos *i* que tinham sido inseridos para lembrar que os termos entre parênteses representam concentrações de não-equilíbrio. Desta forma, *os subscritos não serão usados*. Entretanto, o leitor deve estar alerta para o fato de que os quocientes que aparecem nesse tipo de equação *não são constantes de equilíbrio*, apesar de sua semelhança aparente.

A Equação 22-13 é uma expressão geral da *equação de Nernst*, que pode ser aplicada tanto a reações de meia-célula como a reações de célula.

22C-7 O Potencial-padrão de Eletrodo, E^0

Um exame da Equação 22-13 revela que a constante E^0 é igual ao potencial de meia-célula quando o termo logarítmico é zero. Essa condição ocorre quando o quociente das atividades é igual à unidade e isto ocorre quando as atividades de todos os reagentes e produtos são unitárias. Assim, o potencial-padrão é geralmente definido como o potencial de eletrodo de uma reação de meia-célula (contra o EPH) quando todos os reagentes e produtos estiverem presentes com atividades unitárias.

O potencial-padrão do eletrodo é uma constante física importante e fornece uma descrição quantitativa da força motriz relativa da reação da meia-célula. Quatro fatos relacionados com esta constante devem ser mantidos em mente. (1) O potencial do eletrodo depende da temperatura; para que ele tenha significado, a temperatura na qual ele foi determinado deve ser especificada. (2) O potencial-padrão do eletrodo é uma grandeza relativa, uma vez que realmente ele é o potencial de uma célula eletroquímica na qual o ânodo foi cuidadosamente especificado como eletrodo de referência – o eletrodo-padrão de hidrogênio – cujo potencial foi *designado* como sendo de zero volt. (3) O sinal de um potencial-padrão é idêntico ao do condutor em contato com a meia-célula de interesse em uma célula galvânica, cuja outra metade é o eletrodo-padrão de hidrogênio. (4) O potencial-padrão é uma medida da força motriz da semi-reação. Desta forma, é independente da notação empregada para expressar o processo. Assim, o potencial para o processo

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0,799V$$

embora dependente da concentração de íons prata, é o mesmo, qualquer que seja o modo como escrevemos a semi-reação, como acima ou como:

$$100\,Ag^+ + 100\,e^- \rightleftharpoons 100\,Ag(s) \qquad E^0 = +0,799V$$

Por garantia, a equação de Nernst deve ser consistente com a semi-reação da forma como foi escrita. Para a primeira delas, será:

$$E = 0,799 - \frac{0,0592}{1}\log\frac{1}{a_{Ag^+}}$$

e para a segunda:

$$E = 0,799 - \frac{0,0592}{100}\log\frac{1}{(a_{Ag^+})^{100}}$$

$$= 0,799 - \frac{0,0592}{\cancel{100}}\left[\cancel{100}\log\frac{1}{a_{Ag^+}}\right]$$

Potenciais-padrão de eletrodo estão disponíveis para numerosas semi-reações. Muitos foram determinados diretamente a partir de medidas de voltagem de células nas quais um eletrodo de hidrogênio ou outro eletrodo de referência constituía metade da célula. Entretanto, é possível calcular valores de E^0 a partir de estudos de equilíbrio de sistemas de oxidação/redução e de dados termodinâmicos que relacionam essas reações. Muitos dos valores encontrados na literatura foram obtidos assim.[4]

Para ilustrar, a Tabela 22-1 contém alguns potenciais-padrão de eletrodos. Uma tabela mais completa pode ser encontrada no Apêndice 3. As espécies na parte superior esquerda das equações na Tabela 22-1 são mais facilmente reduzidas, como indicado pelo valor bastante positivo de E^0; portanto, são os agentes oxidantes mais eficientes. Deslocando-se para baixo, no lado esquerdo da tabela, cada espécie é um receptor de elétrons menos efetivo que a anterior. As reações de meia-célula na parte inferior da tabela têm pouca tendência a ocorrer como estão escritas. Por outro lado, tendem a ir no sentido oposto, como oxidações. Os agentes redutores mais efetivos são, então, as espécies que aparecem abaixo e à esquerda nas equações da tabela.

[4] Fontes abrangentes de potenciais-padrão de eletrodos incluem *Standard Electrode Potentials in Aqueous Solutions*, A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, Eds. New York: Marcel Dekker, 1985; G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*. New York: Wiley-Interscience, 1977; M. S. Antelman and F. J. Harris, *Chemical Electrode Potentials*. New York: Plenum Press, 1982. Algumas compilações estão organizadas em ordem alfabética dos elementos e outras estão tabeladas de acordo com os valores de E^0.

TABELA 22-1 Potenciais-padrão de Eletrodo[a]

Reação	E^0, a 25°C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359
$O_3(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0,536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,337
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0,222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0,010
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	−0,151
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0,350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0,763

[a] Para mais detalhes, veja Apêndice 3.

Uma compilação de potenciais-padrão fornece ao químico informação relativa à extensão e direção das reações de transferência de elétrons entre as espécies tabeladas. Com base na Tabela 22-1, por exemplo, vemos que o zinco é mais facilmente oxidado que o cádmio e concluímos que uma peça de zinco imersa em solução de íons cádmio causará deposição de cádmio metálico; ao contrário, cádmio tem pouca tendência a reduzir íons zinco. A Tabela 22-1 também mostra que ferro(III) é um agente oxidante melhor do que o íon triiodeto. Assim, em uma solução contendo uma mistura em equilíbrio de íons ferro(III), iodeto, ferro(II) e triiodeto, podemos prever que o último par irá predominar.

22C-8 Medidas de Potenciais de Eletrodo

Embora o eletrodo-padrão de hidrogênio seja o eletrodo de referência universal, deve-se compreender que, como descrito, pode nunca ser de fato construído em um laboratório. Ele é um eletrodo *hipotético* com relação ao qual os potenciais determinados experimentalmente podem ser referidos somente através de cálculos adequados. A razão para que este eletrodo, como foi definido, não possa ser preparado, é que falta aos químicos o conhecimento de como produzir uma solução de íons hidrogênio com atividade exatamente igual a um. Não existe uma teoria adequada que permita o cálculo do coeficiente de atividade do íon hidrogênio em uma solução cuja força iônica seja um, como requerido pela definição (veja Apêndice 2). Assim, a *concentração* de HCl ou de outro ácido necessária para dar a atividade unitária do íon hidrogênio não pode ser calculada. Apesar disso, dados para soluções mais diluídas de ácidos, para as quais os coeficientes de atividade são conhecidos, podem ser usados para cálculos de potenciais *hipotéticos* com atividade unitária. O exemplo a seguir ilustra como os potenciais-padrão podem ser obtidos deste modo.

EXEMPLO 22-1

D. A. MacInnes[5] verificou que uma célula similar à mostrada na Figura 22-3 desenvolve um potencial de 0,52053 V. A célula é descrita por:

$$Pt, H_2(1,00\ atm) \mid HCl(3,215 \times 10^{-3}\ M), AgCl(sol.\ sat.) \mid Ag$$

Calcule o potencial-padrão de eletrodo para a semi-reação:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

Aqui, o potencial de eletrodo para o cátodo é

$$E_{cátodo} = E^0_{AgCl} - 0,0592\log a_{Cl^-} = E^0_{AgCl} - 0,0592\log \gamma_{Cl^-}c_{HCl}$$

onde γ_{Cl^-} é o coeficiente de atividade do Cl^-. A segunda reação de meia-célula é

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Hg_2(g)$$

e

$$E_{ânodo} = E^0_{H_2} = \frac{0,0592}{1}\log\frac{P^2_{H_2}}{a_{H^+}} = E^0_{H_2} = \frac{0,0592}{1}\log\frac{P^2_{H_2}}{\gamma_{H^+}c_{HCl}}$$

O potencial medido é a diferença entre estes potenciais (Equação 22-12):

$$E_{célula} = (E^0_{AgCl} - 0,0592\log\gamma_{Cl^-}c_{HCl}) - \left(0,000 - 0,0592\log\frac{P^{1/2}_{H_2}}{\gamma_{H^+}c_{HCl}}\right)$$

Combinando os dois termos logarítmicos, obtém-se

$$E_{célula} = E^0_{AgCl} - 0,0592\log\frac{\gamma H + \gamma CL^{-}c^{1}HCl}{P^{1/2}_{H_2}}$$

Os coeficientes de atividade de H^+ e Cl^- podem ser calculados a partir da Equação a2-3 (Apêndice 2), considerando a força iônica μ igual a $3,215 \times 10^{-3}$. Os valores são, respectivamente, 0,945 e 0,939. A substituição desses coeficientes de atividade e dos dados experimentais nas equação fornece, após rearranjo:

$$E^0_{AgCl} = 0,5203 + 0,0592\log\frac{(3,215\times10^{-3})^2(0,945)(0,939)}{1,00^{1/2}}$$

$$= 0,2223 = 0,222V$$

(A média desta e de outras medidas similares em outras concentrações de HCl foi 0,222 V)

[5] D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, p. 187. New York: Reinhold, 1939.

22C-9 Cálculo dos Potenciais de Meia-célula a partir de Valores de E^0

Algumas aplicações típicas da equação de Nernst no cálculo de potenciais de meia-célula estão ilustradas nos exemplos que se seguem.

EXEMPLO 22-2

Qual é o potencial de eletrodo da meia-célula que consiste de um eletrodo de cádmio imerso em uma solução de Cd^{2+} 0,0150 M?

Na Tabela 22-1, encontramos:

$$Cd^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cd(s) \qquad E^0 = -0,403V$$

Vamos considerar que $a_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}]$ e escrever

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{[Cd^{2+}]}$$

Substituindo a concentração de Cd^{2+} nesta equação, obtém-se

$$E = -0,403 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{0,0150}$$
$$= -0,457V$$

O sinal do potencial obtido nesses cálculos indica a direção da reação quando a meia-célula está acoplada ao eletrodo-padrão de hidrogênio. O fato de ser negativo mostra que a reação

$$Cd(s) + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(g) + Cd^{2+}$$

ocorre espontaneamente. Observe que o potencial calculado é um número negativo maior do que o próprio potencial-padrão do eletrodo. Isto vem de considerações sobre a lei de ação das massas, porque a semi-reação, *como está escrita*, tem menos tendência a ocorrer com a menor concentração de íons cádmio.

EXEMPLO 22-3

Calcule o potencial para um eletrodo de platina imerso em uma solução preparada por saturação de uma solução 0,0150 M de KBr com Br_2. Neste caso, a semi-reação é:

$$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^0 = 1,065V$$

Observe que o termo (l) na equação indica que a solução aquosa é mantida saturada pela presença de excesso de Br_2 *líquido*. Então, o processo completo é a soma de dois equilíbrios:

$$Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(\text{sol. sat. } aq)$$
$$Br_2(\text{sol. sat. } aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$$

Considerando que $[Br^-] = a_{Br^-}$, a equação de Nernst para o processo completo será:

$$E = 1,065 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{[Br^-]^2}{1,00}$$

Neste caso, a atividade do Br_2 no líquido puro é constante e igual a 1,00 por definição. Assim,

$$E = 1,065 - \frac{0,0592}{2}\log(0,0150)^2$$
$$= 1,173V$$

EXEMPLO 22-4

Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em solução que é 0,0150 M em KBr e $1,00 \times 10^{-3}$ M em Br_2.

Neste caso, a semi-reação usada no exemplo precedente *não se aplica porque a solução não está mais saturada em* Br_2. A Tabela 22-1, entretanto, contém a semi-reação:

$$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \qquad E^0 = 1,087V$$

O termo (aq) implica que todo o Br_2 presente está na solução e que 1,087 V é o potencial de eletrodo da semi-reação quando as atividades de Br^- e de Br_2 *em solução* são iguais a 1,00 mol/L. Todavia, a solubilidade de Br_2 em água a 25°C é de somente cerca de 0,18 mol/L. Assim, o potencial obtido de 1,087 V é baseado *em um sistema hipotético que não pode ser observado experimentalmente*. Entretanto, esse potencial é útil porque fornece os meios pelos quais potenciais de sistemas não-saturados podem ser calculados. Então, se considerarmos que as atividades dos solutos são iguais às suas concentrações molares, obtemos:

$$E = 1,087 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{[Br^-]^2}{[Br_2]}$$
$$= 1,087 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{(1,50\times10^{-2})^2}{1,00\times10^{-3}}$$
$$= 1,106V$$

Aqui, a atividade de Br_2 é $1,00 \times 10^{-3}$ em vez de 1,00, como era no caso da solução saturada com excesso de $Br_2(l)$ presente.

22C-10 Potenciais de Eletrodos na Presença de Precipitação e de Complexação

Como evidenciado no próximo exemplo, reagentes que reagem com os participantes de um processo de eletrodo tem efeito marcante sobre o potencial desse processo.

EXEMPLO 22-5

Calcule o potencial de um eletrodo de prata em uma solução saturada com iodeto de prata e com atividade do íon iodeto exatamente igual a 1,00 (K_{ps} para AgI = $8,3 \times 10^{-17}$).

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = +0,799V$$
$$E = +0,799 - 0,0592\log\frac{1}{a_{Ag^+}}$$

Podemos calcular a_{Ag^+} a partir da constante produto de solubilidade. Assim,

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{ps}}{a_{I^-}}$$

Substituindo a equação de Nernst:

$$E = +0,799 - \frac{0,0592}{1}\log\frac{a_{I^-}}{K_{ps}}$$

Esta equação pode ser reescrita:

$$E = +0,799 + 0,0592\log K_{ps} - 0,0592\log a_{I^-} \qquad (22\text{-}14)$$

Se substituirmos a_{I^-} por 1,00 e usarmos $8,3 \times 10^{-17}$ para K_{ps}, o produto de solubilidade para o AgI a 25°C, obtemos:

$$E = +0,799 + 0,0592\log 8,3\times10^{-17} - 0,0592\log 1,00$$
$$= -0,151\ V$$

Este exemplo mostra que o potencial de meia-célula para a redução do íon prata torna-se menor na presença de íons iodeto. Qualitativamente, esse é o efeito esperado, porque a diminuição da concentração de íons prata diminui a tendência para a sua redução.

A Equação 22-14 relaciona o potencial de um eletrodo de prata à atividade do íon iodeto de um solução que também está saturada com iodeto de prata. *Quando a atividade do íon iodeto for unitária*, o potencial será a soma de duas constantes. Este é, então, o potencial-padrão de eletrodo da semi-reação:

$$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^- \qquad E^0 = -0,151V$$

onde

$$E^0_{AgI} = +0,799 + 0,0592\log K_{ps}$$

A relação de Nernst para o eletrodo de prata em uma solução saturada de iodeto de prata pode, então, ser escrita como

$$E = E^0 - 0,0592\log a_{I^-} = -0,151 - 0,0592\log a_{I^-}$$

Assim, quando em contato com uma solução *saturada com iodeto de prata*, o potencial do eletrodo de prata pode ser descrito *tanto* em termos de atividade do íon prata (com o potencial-padrão de eletrodo para a semi-reação simples de prata) como em termos de atividade do íon iodeto (com o potencial-padrão do eletrodo da semi-reação de prata/iodeto de prata). Geralmente, este último é mais conveniente.

O potencial de um eletrodo de prata em uma solução contendo um íon que forma um complexo solúvel com o íon prata pode ser tratado de modo análogo ao precedente. Por exemplo, em uma solução contendo íons prata e tiossulfato, ocorre a formação de complexo

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$
$$K_f = \frac{a_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}}}{a_{Ag^+}\cdot a^2_{S_2O_3^{2-}}}$$

onde K_f é a *constante de formação* do complexo. A semi-reação de um eletrodo de prata nesse tipo de solução pode ser escrita como

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$$

O potencial-padrão de eletrodo para esta semi-reação será o potencial de eletrodo quando tanto o complexo como o ânion complexante tiverem atividade única. Usando a mesma aproximação do exemplo anterior, verificamos que

$$E^0 = +0,799 + 0,0592\log\frac{1}{K_f} \qquad (22\text{-}15)$$

Dados para o potencial do eletrodo de prata na presença de determinados íons são encontrados no Apêndice 3 e na Tabela 22-1. Informação similar também é fornecida para outros sistemas de eletrodos. Esses dados geralmente simplificam o cálculo dos potenciais de meia-célula.

22C-11 Algumas Limitações ao Uso de Potenciais-padrão de Eletrodos

Potenciais-padrão de eletrodos são de grande importância na compreensão de processos eletroanalíticos. Entretanto, há algumas limitações inerentes ao uso desses dados que devem ser claramente analisadas.

Substituição das Concentrações por Atividades

Por uma questão de conveniência, as concentrações molares – e não mais as atividades – das espécies reativas são geralmente empregadas nos cálculos que usam a equação de Nernst. Infelizmente, considerar que essas grandezas são idênticas é válido apenas em soluções diluídas. Com o aumento das concentrações dos eletrólitos, espera-se que os potenciais calculados com base nas concentrações molares se desviem dos valores obtidos experimentalmente.

Para ilustrar, o potencial-padrão de eletrodo para a semi-reação

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

é +0,771 V. Desprezando as atividades, poderíamos prever que um eletrodo de platina imerso em uma solução que contenha 1 mol/L de cada um dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+}, além de ácido perclórico, teria um potencial numericamente igual ao seu valor relativo ao potencial-padrão de hidrogênio. Na verdade, entretanto, um potencial de +0,732 V é observado experimentalmente quando a concentração do ácido perclórico é 1 M. A razão para essa discrepância pode ser vista se escrevermos a equação de Nernst na forma

$$E = E^0 - 0{,}0592 \log \frac{\gamma Fe^{2+}[Fe^{2+}]}{\gamma Fe^{3+}[Fe^{3+}]}$$

onde $\gamma_{Fe^{2+}}$ e $\gamma_{Fe^{3+}}$ são respectivamente os coeficientes de atividade. Os coeficientes de atividade das duas espécies são menores do que a unidade neste sistema devido à alta força iônica gerada pelo ácido perclórico e pelos sais de ferro. Mais importante ainda é o fato de o coeficiente de atividade do íon ferro(III) ser menor que o do íon ferro(II). Em conseqüência, a razão entre os coeficientes de atividades como aparecem na equação de Nernst seria maior que a unidade e o potencial de meia-célula seria menor do que o potencial-padrão. Dados de coeficientes de atividade para íons em soluções dos tipos comumente encontrados em titulações de oxidação/redução e em trabalhos eletroquímicos são bastante limitados. Conseqüentemente, em muitos cálculos, as concentrações molares são mais usadas que as atividades. Erros consideráveis podem resultar deste fato. Entretanto, esses cálculos são ainda relevantes porque as variações relativas nos valores freqüentemente estão próximas dos valores corretos e a direção das mudanças é exata.

Efeito de Outros Equilíbrios

A aplicação de potenciais-padrão de eletrodo é mais complicada devido à ocorrência de reações de solvatação, dissociação, associação e formação de complexos envolvendo espécies de interesse. Um exemplo desse problema é encontrado no comportamento do potencial do par ferro(III)/ferro(II). Como observado anteriormente, uma mistura equimolar desses dois íons em ácido perclórico 1 M tem potencial de eletrodo de +0,73 V. A substituição por ácido clorídrico na mesma concentração altera o potencial observado para +0,70 V. Um valor de +0,6 V é observado em ácido fosfórico 1 M. Essas diferenças surgem porque o ferro(III) forma complexos mais estáveis com íons cloreto e fosfato do que o ferro(II). Como resultado, a concentração real do ferro(III) não-complexado nessas soluções é menor do que a concentração do ferro(II) não-complexado e o efeito é um deslocamento no potencial observado.

Fenômenos como esses podem ser considerados somente se o equilíbrio envolvido for conhecido e as constantes para o processo estiverem disponíveis. Entretanto, muitas vezes, faltam essas informações. O químico é, então, forçado a desprezar esses efeitos e esperar que erros sérios não deturpem os resultados calculados.

Potenciais Formais

Para compensar parcialmente os efeitos de atividades e de erros resultantes de reações secundárias, como descrito na seção anterior, Swift propôs a substituição de uma grandeza chamada *potencial formal* $E^{0'}$ no lugar do potencial-padrão de eletrodo nos cálculos de oxidação/redução.[6]

O potencial formal de um sistema é o potencial de meia-célula com relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio quando as *concentrações* dos reagentes e dos produtos forem 1 M e as concentrações de quaisquer outros constituintes da solução forem cuidadosamente especificadas. Assim, por exemplo, o potencial formal para a redução do ferro(III) é +0,732 V em ácido perclórico 1 M e +0,700 V em ácido clorídrico 1 M. Usar esses valores no lugar do potencial-padrão de eletrodo na equação de Nernst produzirá melhor concordância entre os potenciais experimentais e os calculados, uma vez que a concentração do eletrólito na solução se aproxima daquela na qual o potencial formal foi medido. A aplicação dos potenciais formais a sistemas que diferem muito no tipo e na concentração do eletrólito pode, entretanto, levar a erros maiores do que os encontrados com o uso de potenciais-padrão. A tabela do Apêndice 3 contém potenciais formais selecionados e também potenciais-padrão; nos próximos capítulos, usaremos aquele que for mais apropriado.

Velocidade de Reações

Deve-se observar que a existência de uma semi-reação em uma tabela de potenciais de eletrodo não implica necessariamente na existência de um eletrodo real cujo potencial corresponda àquela semi-reação. Muitos dos dados apresentados nessas tabelas foram obtidos a partir de cálculos baseados em medidas de equilíbrio ou térmicas em vez de medidas reais de potenciais de um sistema de eletrodo. Para algumas semi-reações, nenhum eletrodo é conhecido; assim, o potencial-padrão de eletrodo para o processo

$$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \qquad E^0 = -0{,}49\,V$$

foi obtido indiretamente. A reação de eletrodo não é reversível e a velocidade na qual o dióxido de carbono combina-se para formar ácido oxálico é extremamente lenta. Nenhum sistema de eletrodo cujo potencial varie de modo esperado segundo a relação entre as atividades dos reagentes e produtos é conhecido. Todavia, o potencial é útil para finalidades de cálculos.

22D CÁLCULO DE POTENCIAIS DE CÉLULA A PARTIR DE POTENCIAIS DE ELETRODOS

Um uso importante dos potenciais-padrão de eletrodo é o cálculo do potencial obtido a partir de uma célula galvânica ou o potencial necessário para operar uma célula eletrolítica. Esses potenciais calculados (às vezes denominados *potenciais termodinâmicos*) são teóricos já que se referem a células nas quais essencialmente não há corrente. Fatores adicionais devem ser considerados quando há uma corrente na célula. Além disso, eles não consideram os potenciais de junção dentro da célula. Normalmente, estes são pequenos o suficiente para serem desprezados sem erros sérios.

Como mostrado anteriormente (na Equação 22-12), a força eletromotriz de uma célula é obtida pela combinação de potenciais de meia-célula como a seguinte:

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ânodo}$$

onde $E_{ânodo}$ e $E_{cátodo}$ são os *potenciais de eletrodo* para as duas semi-reações que constituem a célula.

Considere a célula hipotética:

$$Zn \mid ZnSO_4(a_{Zn^{2+}} = 1{,}00) \parallel CuSO_4(a_{Cu^{2+}} = 1{,}00) \mid Cu$$

O processo completo da célula envolve a oxidação de zinco elementar a zinco(II) e a redução de cobre(II) ao estado metálico. Como as atividades dos dois íons são especificadas como sendo unitárias, os potenciais-padrão são também os potenciais de eletrodo. O diagrama da célula especifica que o eletrodo de zinco é o ânodo. Assim, usando dados de E^0 da Tabela 22-1:

$$E_{célula} = +0{,}337 - (-0{,}763) = +1{,}100\,V$$

O sinal positivo do potencial indica que a reação

$$Zn(s) + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu(s)$$

ocorre espontaneamente e que é uma célula galvânica.

A célula seguinte, cujo diagrama é:

$$Cu \mid Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}} = 1{,}00) \parallel Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 1{,}00) \mid Zn$$

implica que o eletrodo de cobre é agora o ânodo. Assim,

$$E_{célula} = -0{,}736 - (+0{,}337) = -1{,}100\,V$$

O sinal negativo indica a não-espontaneidade da reação

$$Cu(s) + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn(s)$$

A aplicação de um potencial externo maior que 1,100 V é necessária para fazer a reação ocorrer.

EXEMPLO 22-6

Calcule os potenciais para a seguinte célula empregando **(a)** concentrações e **(b)** atividades:

$$Zn \mid ZnSO_4(c_{ZnSO_4}), PbSO_4(\text{sol. sat.}) \mid Pb$$

onde $c_{ZnSO_4} = 5{,}00 \times 10^{-4}$; $2{,}00 \times 10^{-3}$; $1{,}00 \times 10^{-2}$; $2{,}00 \times 10^{-2}$ e $5{,}00 \times 10^{-2}$.

(a) Em uma solução neutra, ocorrerá pouca formação de HSO_4^- e, por isso, podemos considerar que

$$[SO_4^{2-}] = c_{ZnSO_4} = 5{,}00 \times 10^{-4}$$

As semi-reações e os potenciais-padrão são

$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad E^0 = -0{,}350\,V$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn \qquad E^0 = -0{,}763\,V$$

O potencial do eletrodo de chumbo é dado por:

$$E_{Pb} = -0{,}350 - \frac{0{,}0592}{2} \log 5{,}00 \times 10^{-4} = -0{,}252\,V$$

A concentração do íon zinco é também $5{,}00 \times 10^{-4}$ e

$$E_{Zn} = -0{,}763 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{5{,}00 \times 10^{-4}} = -0{,}860\,V$$

Uma vez que o eletrodo de Pb foi especificado como cátodo,

$$E_{célula} = -0{,}252 - (-0{,}860) = 0{,}608$$

Potenciais de célula em outras concentrações podem ser obtidos do mesmo modo. Seus valores estão dados na coluna (a) da Tabela 22-2.

(b) Para obter os coeficientes de atividade dos íons Zn^{2+} e SO_4^{2-}, devemos primeiramente calcular a força iônica com auxílio da Equação a2-2 (Apêndice 2). Neste caso, consideramos que as concentrações de Pb^{2+}, H^+ e OH^- são desprezíveis com relação às concentrações de Zn^{2+} e SO_4^{2-}. Assim, a força iônica é:

$$\mu = \frac{1}{2}[5{,}00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5{,}00 \times 10^{-4} \times (2)^2] = 2{,}00 \times 10^{-3}$$

Na Tabela a2-1, encontramos que, para SO_4^{2-}, $\alpha_A = 0{,}4$ e para Zn^{2+}, $\alpha_A = 0{,}6$. Substituindo esses valores na Equação a2-3, obtém-se para o íon sulfato:

$$-\log \gamma_{SO_4} = \frac{0{,}509 \times 2^2 \times \sqrt{2{,}00 \times 10^{-3}}}{1 + 3{,}28 \times 0{,}4\sqrt{2{,}00 \times 10^{-3}}} = 8{,}59 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{SO_4} = 0{,}820$$

$$a_{SO_4} = 0{,}820 \times 5{,}00 \times 10^{-4} = 4{,}10 \times 10^{-4}$$

Repetindo os cálculos, empregando $\alpha_A = 0{,}4$ para Zn^{2+}, obtém-se:

$$\gamma_{Zn} = 0{,}825$$

$$a_{Zn} = 4{,}13 \times 10^{-4}$$

A equação de Nernst para o eletrodo de Pb torna-se

$$E_{Pb} = -0{,}350 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log 4{,}10 \times 10^{-4} = -0{,}250$$

Para o eletrodo de zinco:

$$E_{Zn} = -0{,}763 - \frac{0{,}0592}{2} \times \log \frac{1}{4{,}13 \times 10^{-4}} = -0{,}863$$

e

$$E_{célula} = -0{,}250 - (-0{,}863) = 0{,}613\,V$$

[6] E. H. Swift, *A System of Chemical Analysis*, p. 50. San Francisco: Freeman, 1939.

TABELA 22-2 Potenciais Calculados para uma Célula Baseados em (a) Concentrações e (b) Atividades (ver Exemplo 22-6)

M $ZnSO_4$ x	Força Iônica μ	(a) E(calc)	(b) E(calc)	(a) E(exp)*
$5,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-3}$	0,608	0,613	0,611
$2,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-3}$	0,572	0,582	0,583
$1,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	0,531	0,549	0,553
$2,00 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-2}$	0,513	0,537	0,542
$5,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-1}$	0,490	0,521	0,529

* Dados experimentais de I. A. Cowperthwaite e V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, *53*, 4333.

Valores para outras concentrações estão listadas na coluna (b) da Tabela 22-2.

É interessante comparar os potenciais de célula calculados mostrados nas colunas (a) e (b) da Tabela 22-2 com os resultados experimentais mostrados na última coluna. Claramente, o uso de atividades proporciona melhora significante dos resultados para as forças iônicas altas.

22E CORRENTES EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Somente um tipo geral de método eletroanalítico está baseado em medidas feitas na ausência de corrente apreciável. São os métodos potenciométricos, tratados no Capítulo 23. Os vários outros métodos, considerados nos Capítulos 24 e 25, envolvem correntes elétricas e medidas de corrente. Então, precisamos considerar o comportamento das células quando correntes significativas estão presentes.

Como observado anteriormente, a eletricidade é transportada dentro de um célula pelo movimento de íons. Com correntes pequenas, a lei de Ohm é geralmente obedecida e podemos escrever $E = IR$, onde E é a diferença de potencial em volts responsável pelo movimento dos íons, I é a corrente em ampères e R é a resistência em ohms do eletrólito à corrente. A resistência depende dos tipos e das concentrações dos íons em solução.

Quando eletricidade cc é transportada através de uma célula eletroquímica, o potencial de célula medido normalmente se afasta do valor obtido a partir dos cálculos termodinâmicos como os mostrados na Seção 22B. Esse afastamento pode estar associado a inúmeros fenômenos incluindo resistência ôhmica e vários *efeitos de polarização*, como *sobrevoltagem de transferência de carga*, *sobrevoltagem de reação*, *sobrevoltagem de difusão* e *sobrevoltagem de cristalização*. Geralmente, esses fenômenos têm efeito de reduzir o potencial de uma célula galvânica ou aumentar o potencial necessário ao desenvolvimento de corrente em uma célula eletrolítica.

22E-1 Potencial Ôhmico, Queda Ôhmica

Para desenvolver uma corrente em uma célula galvânica ou eletrolítica, uma força motriz na forma de um potencial é necessária para vencer a resistência dos íons que se movem em direção ao ânodo e ao cátodo. Exatamente como na condução metálica, essa força segue a lei de Ohm e é igual ao produto da corrente em ampères pela resistência da célula em ohms. Geralmente, esta força é chamada de *potencial ôhmico* ou *queda ôhmica*.

O efeito da queda ôhmica é aumentar o potencial necessário para operar uma célula e diminuir o potencial medido de uma célula galvânica. Portanto, a queda ôhmica é sempre *subtraída* do potencial teórico da célula. Isto é,[7]

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ânodo} - IR \qquad (22\text{-}16)$$

EXEMPLO 22-7

A célula abaixo tem resistência de 4,00 Ω. Calcule seu potencial quando é produzida uma corrente de 0,100 A.

$$Cd \mid Cd^{2+}\ (0,0100\ M) \parallel Cu^{2+}\ (0,0100\ M) \mid Cu$$

A substituição na equação de Nernst revela que o potencial do eletrodo de Cu é de 0,278 V, enquanto que do eletrodo de Cd é –0,462 V. Assim, o potencial termodinâmico da célula é:

$$E = E_{Cu} - E_{Cd}$$
$$= 0,278 - (-0,462) = 0,740\ V$$

e o potencial para produzir a corrente desejada é

$$E_{célula} = 0,740 - IR$$
$$= 0,740 - (0,100 \times 4,00) = 0,340\ V$$

Observe que o potencial dessa célula cai drasticamente quando há corrente na célula.

EXEMPLO 22-8

Calcule o potencial necessário para gerar uma corrente de 0,100 A na direção inversa àquela da célula mostrada no Exemplo 22-7.

[7] Aqui e na discussão a seguir, assumiremos que o potencial de junção é desprezível em relação aos outros potenciais.

$$E = E_{Cd} - E_{Cu}$$
$$= -0,462 - 0,278 = -0,740\ V$$

$$E_{célula} = -0,740 - (0,100 \times 4,00)$$
$$= -1,140\ V$$

Aqui, um potencial externo maior que 1,140 V é necessário para fazer depositar o Cd^{2+} e dissolver o Cu na velocidade requerida para uma corrente de 0,100 A.

22E-2 Polarização

Vários métodos eletroanalíticos importantes estão baseados em *curvas de corrente-voltagem* que são obtidas pela medida da variação de corrente em uma célula em função do seu potencial. A Equação 22-16 prevê que, em potenciais de eletrodo constantes, deve existir uma relação linear entre a voltagem da célula e a corrente. Na verdade, desvios da linearidade são muito encontrados; sob essas circunstâncias, diz-se que a célula está *polarizada*. A polarização pode surgir em um ou ambos os eletrodos.

Como uma introdução a essa discussão, é melhor considerar as curvas de corrente-voltagem para um eletrodo polarizado ideal e um não-polarizado ideal. A polarização em um único eletrodo pode ser estudada acoplando-o a um eletrodo que não se polariza prontamente. Esse eletrodo é caracterizado por uma grande área e por estar baseado em uma reação de meia-célula que seja rápida e reversível. Detalhes sobre os eletrodos não-polarizados serão encontrados nos próximos capítulos.

Células e Eletrodos Polarizados e Não-polarizados Ideais

O eletrodo polarizado ideal é aquele no qual a corrente permanece constante e independente do potencial em um intervalo considerável. A Figura 22-6a é uma curva de corrente-voltagem para um eletrodo que se comporta idealmente na região entre A e B. A Figura 22-6b descreve a relação corrente-voltagem de um eletrodo despolarizado que se comporta idealmente na região entre A e B. Aqui, o potencial é independente da corrente.

A Figura 22-7 é uma curva de corrente-voltagem para uma *célula* com eletrodos que têm comportamento não-polarizado ideal entre os pontos A e B. Devido à resistência interna da célula, a curva de corrente-voltagem tem inclinação finita igual a R (Equação 22-16), em vez de inclinação infinita como o eletrodo não-polarizado ideal mostrado na Figura 22-6b. Fora do intervalo A e B, ocorre polarização em um ou em ambos os eletrodos, resultando em desvios do comportamento ideal de linha reta. A metade superior da curva dá a relação corrente-voltagem quando a célula está operando como célula eletrolítica. A metade inferior descreve seu comportamento como célula galvânica[8]. Observe que, quando a polarização surge em uma célula eletrolítica, um potencial maior é necessário para que seja possível atingir uma determinada corrente. Analogamente, a polarização de uma célula galvânica produz um potencial que é mais baixo do que o esperado.

Fontes de Polarização

A Figura 22-8 representa três regiões de uma meia-célula onde a polarização pode ocorrer. Essas regiões incluem o próprio eletrodo, um filme superficial de solução imediatamente adjacente ao eletrodo e a solução como um todo. Para essa meia-célula, a reação completa do eletrodo é:

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$$

Qualquer um dos vários passos intermediários mostrados na figura pode, entretanto, limitar a velocidade na qual

[8] A convenção atual da IUPAC é seguida aqui atribuindo-se sinal negativo às correntes catódicas. Infelizmente, essa convenção não foi adotada no início do desenvolvimento de algumas técnicas. Assim, por razões históricas, nem sempre a convenção de sinais da IUPAC será seguida.

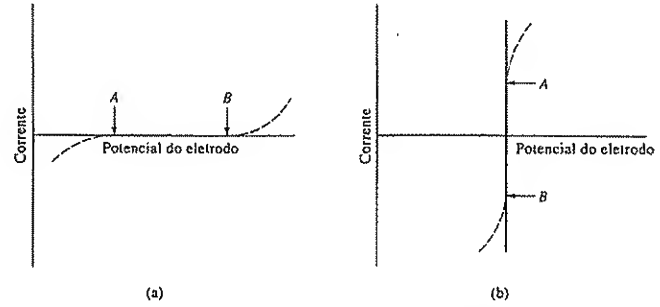


Figura 22-6 Curvas de corrente-voltagem para eletrodo ideal (a) polarizado e (b) não-polarizado. As linhas tracejadas mostram desvios do comportamento ideal nos eletrodos reais.

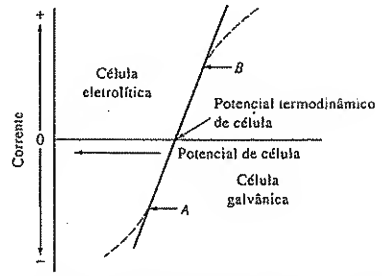


Figura 22-7 Curva de corrente-voltagem para uma célula mostrando comportamento não-polarizado ideal entre *A* e *B* (linha contínua) e comportamento polarizado (linha tracejada).

a reação total ocorre e também a magnitude da corrente. Um desses passos na reação, chamado de *transferência de massa*, envolve o movimento de Ox do corpo da solução para o filme superficial. Quando esse passo (ou a transferência inversa de massa de Red para a solução) limita a velocidade da reação total e então a corrente, diz-se que existe *polarização de concentração*. Algumas reações de meia-célula ocorrem em uma reação química intermediária na qual espécies como Ox′ ou Red′ se formam. Esse intermediário é, então o verdadeiro participante no processo de transferência de elétron. Se a velocidade de formação ou decomposição desse intermediário limita a corrente, diz-se que está presente a *polarização de reação*. Em alguns casos, a velocidade de um processo físico como adsorção, dessorção ou cristalização limita a corrente. Neste caso, está ocorrendo *polarização de adsorção, dessorção* ou *cristalização*. Finalmente, encontra-se a *polarização por transferência de carga*, na qual a limitação da corrente vem da baixa velocidade de transferência de elétron do eletrodo para espécies oxidadas no filme superficial ou de espécies reduzidas para o eletrodo. Não é comum encontrar meias-células nas quais vários tipos de polarização ocorram simultaneamente.

Sobrevoltagem

O grau de polarização de um eletrodo é medido pela *sobrevoltagem* ou *sobrepotencial* η, que é a diferença entre o potencial de eletrodo real E e o potencial termodinâmico ou de equilíbrio E_{eq}. Isto é,

$$\eta = E - E_{eq} \qquad (22\text{-}17)$$

onde $E < E_{eq}$. É importante notar que a polarização sempre reduz o potencial de eletrodo para um sistema. Assim, como foi indicado, E é sempre menor do que E_{eq} e η é *sempre negativo*.

Polarização de Concentração

A polarização de concentração surge quando a velocidade de transporte de espécies reativas para a superfície do eletrodo é insuficiente para manter a corrente requerida pela Equação 22-16. Com o início da polarização de concentração, uma *sobrevoltagem de difusão* é desenvolvida.

Por exemplo, considere uma célula feita de um ânodo não-polarizado ideal e um cátodo polarizável consistindo de um pequeno eletrodo de cádmio imerso em uma solução de íons cádmio. A redução dos íons cádmio é um processo rápido e reversível de modo que, quando um potencial é aplicado a esse eletrodo, a *camada superficial* da solução entra em equilíbrio com o eletrodo *de modo essencialmente instantâneo*. Isto significa que uma corrente é gerada e reduz a concentração superficial dos íons cádmio para a concentração de equilíbrio, c_0, dada por:

$$E = E^0_{Cd} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{c_0} \qquad (22\text{-}18)$$

Se não existisse nenhum mecanismo para transportar íons cádmio da solução como um todo para o filme superficial próximo ao eletrodo, a corrente decresceria rapidamente para zero conforme a concentração no filme se aproximasse de c_0. Mas, como veremos, existem vários mecanismos que trazem íons cádmio da solução para a camada superficial a uma velocidade constante. Em conseqüência, a corrente inicial grande decresce rapidamente a um nível constante que é determinado pela velocidade de transporte do íon.

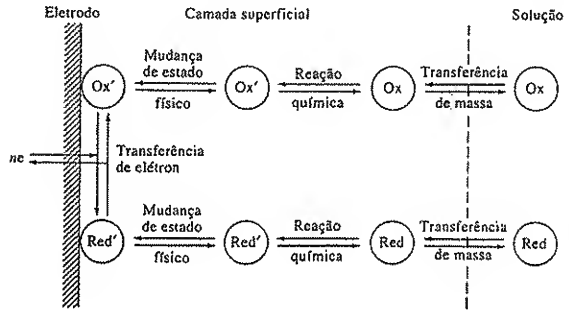


Figura 22-8 Etapas da reação $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ em um eletrodo. Observe que a camada superficial tem apenas algumas moléculas de espessura (*adaptado de A. J. Bard and L. R. Faulkner*, Electrochemical Methods, *p. 21. New York: Wiley, 1980. Reproduzido com permissão de Wiley & Sons, Inc)*

É importante ter em mente que, para uma reação de eletrodo rápida e reversível, a concentração da camada superficial pode sempre ser considerada como a concentração de equilíbrio que é determinada pelo potencial de eletrodo instantâneo (Equação 22-18). Também é importante observar que a concentração superficial c_0 é freqüentemente muito diferente da concentração da solução como um todo porque o equilíbrio na superfície é obtido de modo essencialmente instantâneo, considerando que o equilíbrio entre o eletrodo e a solução requer minutos ou mesmo horas.

Para que uma corrente da magnitude requerida pela Equação 22-16 seja mantida, é necessário que o reagente seja trazido da solução para a camada superficial à velocidade dc/dt dada por

$$I = dQ/dt = nFdc/dt$$

onde dQ/dt é a velocidade do fluxo de elétrons no eletrodo (ou a corrente I), n é o número de elétrons que aparecem na semi-reação e F é o faraday. A variação da velocidade da concentração pode ser escrita como

$$\frac{dc}{dt} = AJ$$

onde A é a área superficial do eletrodo em metros quadrados (m^2) e J é o fluxo em $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$. As duas equações podem ser combinadas resultando em:

$$I = nFAJ \qquad (22\text{-}19)$$

Quando esta demanda por reagente não pode ser atendida pelo processo de transporte de massa, a queda ôhmica na Equação 22-16 torna-se menor que a teórica e surge a sobrevoltagem de difusão que compensa a queda ôhmica. Então, com a entrada da polarização de concentração, a Equação 22-16 torna-se

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ânodo} - IR + \eta_{cátodo}$$

onde $\eta_{cátodo}$ representa o sobrepotencial associado ao cátodo. Note que, neste exemplo, foi considerado que o ânodo é um eletrodo não-polarizado ideal. Uma equação mais geral é:

$$E_{célula} = E_{cátodo} - E_{ânodo} + \eta_{cátodo} + \eta_{ânodo} - IR \qquad (22\text{-}20)$$

onde $\eta_{ânodo}$ é a sobrevoltagem anódica. Observe que a sobrevoltagem associada a cada eletrodo sempre carrega um sinal negativo e tem o efeito de reduzir o potencial total da célula.

22E-3 Mecanismos de Transporte de Massa

É importante agora investigar os mecanismos pelos quais íons ou moléculas são transportados da solução para a camada superficial (ou o inverso) porque um conhecimento desses mecanismos fornece informações sobre como a polarização de concentração pode ser evitada ou induzida, conforme seja necessário. Como destacamos na Seção 22A-4, podem ser identificados três mecanismos de transporte de massa: (1) *difusão*, (2) *migração*, (3) *convecção*.

Quando surge uma diferença de concentração entre duas regiões de uma solução, enquanto uma espécie é reduzida na superfície do cátodo (ou oxidada na superfície do ânodo), íons ou moléculas movem-se de uma região mais concentrada para uma mais diluída como resultado da difusão. A velocidade de difusão dc/dt é dada por

$$dc/dt = k(c - c_0) \qquad (22\text{-}21)$$

onde c é a concentração do reagente na solução, c_0 é a sua concentração de equilíbrio na superfície do eletrodo e k é uma constante de proporcionalidade. Como mostrado anteriormente, *o valor de c_0 é fixado pelo potencial do eletrodo e pode ser calculado a partir da equação de Nernst*. À medida que potenciais maiores são aplicados ao eletrodo, c_0 torna-se cada vez menor e a velocidade de difusão, cada vez maior. Entretanto, ao final, c_0 torna-se desprezível com relação a c e a velocidade torna-se constante. Isto é, quando $c_0 \rightarrow 0$,

$$dc/dt = kc \qquad (22\text{-}22)$$

Nestas condições, diz-se que a polarização de concentração está completa e o eletrodo opera como um eletrodo polarizado ideal.

O processo pelo qual íons se movem sob a influência de um campo eletrostático é chamado de migração. Freqüentemente, esse é o processo primário pelo qual ocorre a transferência de massa na solução em uma célula. A atração eletrostática (ou repulsão) entre uma espécie iônica particular e o eletrodo torna-se menor conforme a concentração de eletrólito total da solução aumenta. Ela pode se aproximar de zero quando a espécie reativa for apenas uma pequena fração, digamos 1/100, da concentração total de íons com uma dada carga.

Reagentes também podem ser transferidos para ou de um eletrodo por meios mecânicos. Assim, a convecção forçada, tal como agitação, tende a diminuir a polarização de concentração. A convecção natural resultante de diferenças de temperatura ou de densidade também contribuem para transporte de material.

Resumindo, a polarização de concentração é observada quando a difusão, migração e convecção são insuficientes para transportar o reagente para ou da superfície do eletrodo na velocidade demandada pela corrente teórica. A polarização de concentração faz com que o potencial de uma célula galvânica seja menor do que o valor previsto com base no potencial termodinâmico e na queda ôhmica. Analogamente, em uma célula eletrolítica, um potencial mais negativo que o teórico é necessário para manter uma dada corrente.

A polarização de concentração é importante em vários métodos eletroanalíticos. Em algumas aplicações, são empregadas algumas etapas para eliminá-la; em outras, entretanto, ela é essencial ao método e todo o esforço é feito pa-

ra promovê-la. O grau de polarização de concentração é influenciado experimentalmente por: (1) concentração do reagente, com a polarização tornando-se mais provável em baixas concentrações; (2) concentração total do eletrólito, com a polarização tornando-se mais provável em altas concentrações; (3) agitação mecânica, com a polarização diminuindo em soluções bem-agitadas, e (4) tamanho do eletrodo, com os efeitos de polarização diminuindo conforme a área da superfície do eletrodo aumenta.

22E-4 Polarização por Transferência de Carga

A polarização por transferência de carga ocorre quando a velocidade da reação de oxidação ou redução em um ou em ambos os eletrodos não é suficientemente rápida para produzir correntes da grandeza exigida pela teoria. A sobrevoltagem que surge da polarização por transferência de carga tem as seguintes características:

1. A sobrevoltagem aumenta com a densidade de corrente (densidade de corrente é definida como ampères por centímetro quadrado de superfície do eletrodo).
2. A sobrevoltagem usualmente decresce com aumento da temperatura.
3. A sobrevoltagem varia com a composição química do eletrodo, sendo freqüentemente mais pronunciada em metais mais macios, como estanho, chumbo, zinco e particularmente mercúrio.
4. As sobrevoltagens são mais acentuadas em processos de eletrodos que geram produtos gasosos, como hidrogênio ou oxigênio. Freqüentemente são desprezíveis naqueles em que um metal está sendo depositado ou um íon está sofrendo uma variação em seu estado de oxidação.
5. A magnitude da sobrevoltagem em qualquer situação não pode ser prevista exatamente porque ela é determinada por inúmeras variáveis não-controláveis.[9]

A sobrevoltagem associada à liberação de hidrogênio e oxigênio é de particular interesse para o químico. É notável a diferença entre a sobrevoltagem para esses gases sobre superfície de platina polida e sobre superfície platinizada. Deve-se essa diferença primariamente à superfície muito maior associada aos eletrodos platinizados, o que resulta em uma densidade de corrente *real*, que é significantemente menor do que parece a partir das dimensões do eletrodo. Uma superfície platinizada é sempre empregada na construção dos eletrodos de referência de hidrogênio para baixar a densidade de corrente até um ponto no qual a sobrevoltagem seja desprezível.

A alta sobrevoltagem associada à formação de hidrogênio permite a deposição eletrolítica de vários metais que requerem potenciais nos quais seria de se esperar que o hidrogênio interferisse. Por exemplo, pode-se mostrar prontamente a partir de seus potenciais-padrão que a formação rápida de hidrogênio deveria ocorrer bem abaixo do potencial necessário para a deposição de zinco de uma solução neutra. Contudo, a deposição quantitativa de zinco pode ser feita se for usado eletrodo de mercúrio ou de cobre. Devido à alta sobrevoltagem do hidrogênio sobre esses metais, pouco ou nenhum gás é liberado durante a eletrodeposição.

A magnitude da sobrevoltagem pode, na melhor hipótese, ser grosseiramente estimada a partir de informação empírica disponível na literatura. O cálculo dos potenciais de células nas quais a sobrevoltagem toma parte, não pode, portanto, ser muito exato. Como acontece com a sobrevoltagem de difusão, as sobrevoltagens de transferência de carga e física sempre têm sinal negativo e têm o efeito de fazerem com que o potencial observado seja menor do que o potencial termodinâmico de eletrodo.

22F TIPOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Uma ampla variedade de métodos eletroanalíticos já foram propostos. Os que encontraram uso mais geral, e são discutidos neste livro, são mostrados na Figura 22-9. Esses métodos são divididos em métodos interfaciais e métodos de solução como um todo, com os primeiros encontrando uso muito maior. Métodos interfaciais estão baseados em fenômenos que ocorrem na interface entre as superfícies dos eletrodos e a fina camada de solução adjacente a essas superfícies. Métodos de solução como um todo, ao contrário, estão baseados em fenômenos que ocorrem no interior da solução sendo empregados todos os esforços para evitar efeitos interfaciais.

Os métodos interfaciais podem ser divididos em duas categorias maiores, estáticos e dinâmicos, baseados no fato de as células eletroquímicas operarem na ausência ou na presença de corrente. Os métodos estáticos, que envolvem medidas potenciométricas, são de importância ímpar devido à sua velocidade e especificidade. Métodos potenciométricos são tratados no Capítulo 23.

Métodos interfaciais dinâmicos, nos quais correntes em células eletroquímicas têm papel vital, são de vários tipos. Em três dos métodos mostrados à esquerda na Figura 22-9, o potencial da célula é controlado enquanto são feitas medidas de outras variáveis. Geralmente, esses métodos são sensíveis e têm intervalos dinâmicos relativamente amplos (tipicamente de 10^{-3} a 10^{-8} M). Além disso, muitos desses procedimentos podem ser conduzidos com volumes de amostras de microlitros ou mesmo nanolitros. Assim, podem ser observados limites de detecção no intervalo de picomol.

Nos métodos dinâmicos de corrente constante, a corrente na célula é mantida constante enquanto os dados são coletados. Os métodos dinâmicos de ambos os tipos são discutidos nos Capítulos 24 e 25.

A maioria das técnicas eletroanalíticas mostradas na Figura 22-9 tem sido usada como detectores em vários procedimentos cromatográficos.

[9] Dados de sobrevoltagem para várias espécies gasosas em diferentes superfícies de eletrodos são encontradas em *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., p. 5-184. New York: McGraw-Hill, 1963.

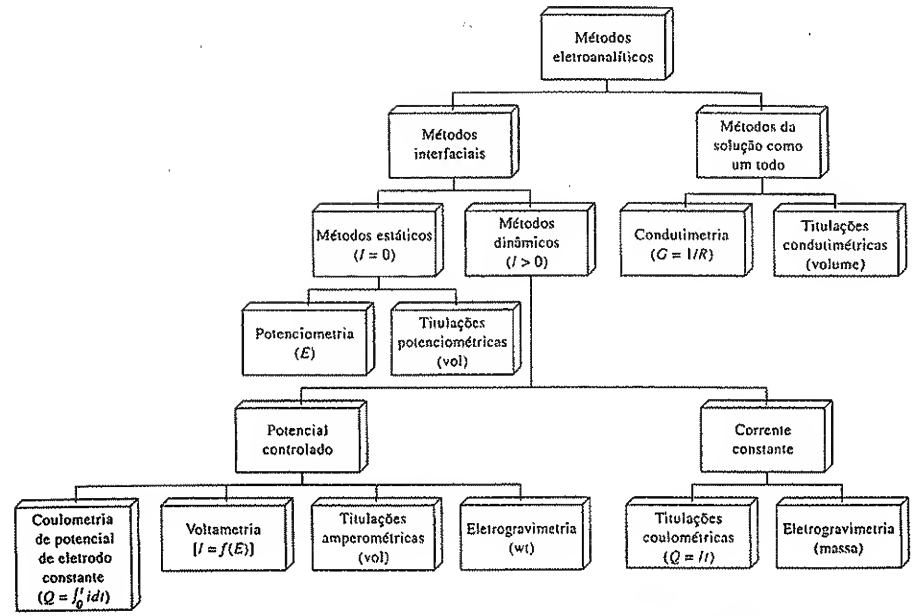


Figura 22-9 Resumo dos métodos eletroanalíticos comuns. A grandeza medida é dada entre parênteses. (I = corrente, E = potencial, R = resistência, G = condutância, Q = quantidade de carga, t = tempo, vol = volume de uma solução-padrão, wt = massa da espécie eletrodepositada)

22G QUESTÕES E PROBLEMAS

22-1 Calcule os potenciais de eletrodo das seguintes meias-células:
(a) $Ag^+(0{,}0152\ M)\ |\ Ag$
(b) $Fe^{3+}(2{,}35 \times 10^{-4}\ M), Fe^{2+}(0{,}200\ M)\ |\ Pt$
(c) $AgBr(sol.\ sat.), Br^-(0{,}100\ M)\ |\ Ag$

22-2 Calcule os potenciais de eletrodo das seguintes meias-células:
(a) $HCl(3{,}50\ M)\ |\ H_2(0{,}950\ atm), Pt$
(b) $IO_3^-(0{,}235\ M), I_2(5{,}00 \times 10^{-4}\ M), H^+(2{,}00 \times 10^{-3}\ M)\ |\ Pt$
(c) $Ag_2CrO_4(sol.\ sat.), CrO_4^{2-}(0{,}0250\ M)\ |\ Ag$

22-3 Para cada uma das seguintes meias-células, compare os potenciais de eletrodo calculados usando dados de (1) concentração e (2) atividade.
(a) $HCl(0{,}0100\ M), NaCl(0{,}0400\ M)\ |\ H_2(1{,}00\ atm), Pt$
(b) $Fe(ClO_4)_2(0{,}0111\ M), Fe(ClO_4)_3(0{,}0111\ M)\ |\ Pt$

22-4 Para cada uma das seguintes meias-células, compare os potenciais de eletrodo calculados usando dados de (1) concentração e (2) atividade.
(a) $Sn(ClO_4)_2(2{,}00 \times 10^{-5}\ M), Sn(ClO_4)_4(1{,}00 \times 10^{-5}\ M)\ |\ Pt$
(b) $Sn(ClO_4)_2(2{,}00 \times 10^{-5}\ M), Sn(ClO_4)_4(1{,}00 \times 10^{-5}\ M), NaClO_4(0{,}0500\ M)\ |\ Pt$

22-5 Calcule o potencial de um eletrodo de prata em contato com as seguintes soluções:
(a) solução 0,0200 M em I^- e saturada em AgI.
(b) solução 0,0060 M em CN^- e 0,0400 M em $Ag(CN)_2^-$.
(c) solução que resulta da mistura de 25,0 mL de KBr 0,0400 M com 20,0 mL de Ag^+ 0,200 M.
(d) solução que resulta da mistura de 25,0 mL de Ag^+ 0,0400 M com 20,0 mL de KBr 0,200 M.

22-6 Calcule os potenciais de eletrodos dos seguintes sistemas:
(a) $Cr_2O_7^{2-}$ $(5{,}00\times10^{-3}\ M)$, Cr^{3+} $(1{,}00\times10^{-2}\ M)$, $H^+(0{,}200\ M)$ | Pt
(b) UO_2^{2+} (0,100 M), U^{4+} (0,200 M), $H^+(0{,}600\ M)$ | Pt

22-7 Calcule o potencial teórico de cada uma das seguintes células. Elas estão escritas como galvânica ou eletrolítica?
(a) Pt | $Cr^{3+}(2{,}00\times10^{-4}\ M)$, $Cr^{2+}(1{,}00\times10^{-3}\ M)$ || $Pb^{2+}(6{,}50\times10^{-2}\ M)$ | Pb
(b) Hg | $Hg_2^{2+}(4{,}00\times10^{-2}\ M)$ || $H^+(3{,}00\times10^{-2}\ M)$, $V^{3+}(2{,}00\times10^{-2}\ M)$, $VO^{2+}(6{,}00\times10^{-3}\ M)$ | Pt
(c) Pt | $Fe^{3+}(2{,}00\times10^{-2}\ M)$, $Fe^{2+}(6{,}00\times10^{-5}\ M)$ || $Sn^{2+}(3{,}50\times10^{-2}\ M)$, $Sn^{4+}(1{,}50\times10^{-4}\ M)$ | Pt

22-8 Calcule o potencial teórico de cada uma das seguintes células. Elas estão escritas como galvânica ou eletrolítica?
(a) Bi | $BiO^+(0{,}0400\ M)$, $H^+(0{,}200\ M)$ || $I^-(0{,}100\ M)$, AgI(sol. sat.) | Ag
(b) Zn | $Zn^{2+}(7{,}50\times10^{-4}\ M)$ || $Fe(CN)_6^{4-}(4{,}50\times10^{-2}\ M)$, $Fe(CN)_6^{3-}(7{,}00\times10^{-2}\ M)$ | Pt
(c) Pt, H_2(0,100 atm) | $HCl(4{,}50\times10^{-4}\ M)$, AgCl(sol. sat.) | Ag

22-9 Calcule E^0 para o processo

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s) + 4CN^-$$

dado que a constante de formação do complexo é $1{,}0\times10^{22}$.

22-10 A constante produto de solubilidade para PbI_2 é $7{,}1\times10^{-9}$ a 25°C. Calcule E^0 para o processo.

22-11 Calcule o potencial-padrão para a semi-reação:

$$BiOCl(s) + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + Cl^- + H_2O$$

dado que o K_{ps} do BiOCl tem valor de $8{,}1\times10^{-19}$.

22-12 Calcule o potencial-padrão da semi-reação:

$$Al(C_2O_4)_2^- + 3e^- \rightarrow Al(s) + 2C_2O_4^{2-}$$

se a constante de formação do complexo é $1{,}3\times10^{13}$.

22-13 A partir dos potenciais-padrão

$$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s) \qquad E^0 = -0{,}336\ V$$
$$TlCl(s) + e^- \rightleftharpoons Tl(s) + Cl^- \qquad E^0 = -0{,}557\ V$$

calcule a constante produto de solubilidade do TlCl.

22-14 A partir dos potenciais-padrão

$$Ag_2SeO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + SeO_4^{2-} \qquad E^0 = -0{,}355\ V$$
$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^0 = -0{,}799\ V$$

calcule a constante produto de solubilidade do Ag_2SeO_4.

22-15 Uma corrente de 0,0750 A deve ser obtida na célula
Pt | $V^{3+}(1{,}0\times10^{-5}\ M)$, $V^{2+}(1{,}65\times10^{-1}\ M)$ || $Br^-(0{,}150\ M)$, AgBr(sol. sat.) | Ag
Como conseqüência do seu projeto, a célula tem resistência interna de 6,74 Ω. Calcule o potencial que deve ser esperado inicialmente.

22-16 A célula

$$Pt\,|\,V(OH)_4^+(1{,}04\times10^{-4}\ M), VO^{2+}(7{,}15\times10^{-2}\ M), H^+(2{,}75\times10^{-3}\ M)\,\|\,Cu^{2+}(5{,}00\times10^{-2}\ M)\,\|\,Cu$$

tem resistência interna de 2,24 Ω. Qual deve ser seu potencial inicial se 0,0300 A devem ser dela retirados?

22-17 A resistência da célula galvânica

$$Pt\,|\,Fe(CN)_6^{4-}(3{,}60\times10^{-2}\ M), Fe(CN)_6^{3-}(2{,}70\times10^{-3}\ M)\,\|\,Ag^+(1{,}65\times10^{-2}\ M)\,|\,Ag$$

é 4,10 Ω. Calcule o potencial inicial quando 0,0106 A devem ser retirados da célula.

Capítulo
23

Potenciometria

Os métodos potenciométricos de análise estão baseados em medidas do potencial de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. Desde o início do século 20, técnicas potenciométricas têm sido usadas para a localização de pontos finais em métodos de análises titulométricos. Os métodos de origem mais recente são aqueles nos quais as concentrações iônicas são obtidas diretamente do potencial de um eletrodo de membrana seletiva a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e fornecem um meio rápido e conveniente de estimativa quantitativas de um grande número de ânions e cátions importantes.[1]

O equipamento necessário para os métodos potenciométricos é simples e barato, e inclui um ***eletrodo de referência,*** *um* ***eletrodo indicador*** *e um* ***dispositivo de medida de potencial.*** *O projeto e as propriedades de cada um desses componentes são descritos nas seções iniciais deste capítulo. Também são feitas considerações sobre as aplicações analíticas das medidas potenciométricas.*

23A ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Na maioria das aplicações eletroanalíticas, é desejável que o potencial de meia-célula de um eletrodo seja conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo. Um eletrodo que se encaixa nessa descrição é chamado de *eletrodo de referência*[2]. Empregado em conjunção com o eletrodo de referência está um *eletrodo de trabalho* ou *indicador*, cuja resposta depende da concentração do analito.

O eletrodo de referência ideal (1) é reversível e obedece à equação de Nernst, (2) mostra um potencial constante no tempo, (3) retorna ao seu potencial original após ter sido submetido a correntes pequenas e (4) exibe baixa histerese sob ciclos de temperatura. Embora nenhum eletrodo de referência atenda a esses ideais, vários estão surpreendentemente próximos deles.

23A-1 Eletrodos de Calomelano

Eletrodos de referência de calomelano consistem de mercúrio com solução saturada com cloreto de mercúrio(I) (calomelano) e que também contém cloreto de potássio. Meias-células de calomelano podem ser representadas da seguinte forma:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2(\text{sol. sat.}),KCl(xM) \parallel$$

onde x representa a concentração molar de cloreto de potássio na solução.[3] O potencial de eletrodo para esta meia-célula é determinado pela reação

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$$

[1] Para leitura adicional sobre métodos potenciométricos, veja E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. New York: Wiley, 1984.

[2] Para uma discussão detalhada sobre eletrodos de referência, veja D. J. G. Ives and G. J. Janz, *Reference Electrodes*. New York: Academic Press, 1961. Para descrições de eletrodos de referência típicos comerciais, veja R. D. Caton Jr., *J. Chem. Educ.*, 1973, *50*, A571; 1974, *51*, A7; *The Beckman Handbook of Applied Electrochemistry*, 2nd ed., Bulletin 7707A. Irvine, CA: Beckman Instruments, 1982.

[3] Por convenção, um eletrodo de referência é *sempre tratado como um ânodo*, como mostrado no diagrama. Essa prática é consistente com a convenção da IUPAC para potenciais de eletrodos, discutida na Seção 21C-2, na qual o eletrodo-padrão de hidrogênio é o ânodo ou o eletrodo da esquerda em um diagrama de célula.

e é dependente da concentração de cloreto x. Assim, essa grandeza deve ser especificada na descrição do eletrodo.

A Tabela 23-1 lista a composição e os potenciais para os três eletrodos de calomelano mais freqüentemente encontrados. Observe que cada solução é saturada com cloreto de mercúrio(I) (calomelano) e que as células diferem somente com relação à concentração de cloreto de potássio.

O eletrodo de calomelano saturado (ECS) tem sido largamente utilizado pelos químicos analíticos devido à facilidade com que é preparado.[4] Entretanto, comparado com os outros eletrodos de calomelano, seu coeficiente de temperatura é significantemente maior (veja Tabela 23-1). Uma outra desvantagem é que, quando a temperatura muda, o potencial adquire novo valor só muito lentamente devido ao tempo necessário para o restabelecimento do equilíbrio de solubilidade do cloreto de potássio e do calomelano. O potencial do eletrodo de calomelano saturado a 25°C é de 0,2444 V.

Vários eletrodos de calomelano convenientes estão disponíveis comercialmente. A figura 23-1 apresenta dois exemplos típicos. O corpo de cada eletrodo consiste de um tubo externo de plástico ou de vidro de 5 a 15 cm de comprimento e 0,5 a 1,0 cm de diâmetro. Uma pasta de mercúrio/cloreto de mercúrio(I) em cloreto de potássio saturado está contida em um tubo interno que é conectado à solução saturada de cloreto de potássio no tubo externo por uma pequena abertura. Para o eletrodo (a), o contato com o sistema de eletrodo indicador é feito por meio de um tampão de porcelana sinterizada ou de uma peça porosa de Vycor (vidro especial) selada na extremidade do tubo externo. Esse tipo de junção tem resistência relativamente alta (2.000 a 3.000 Ω) e capacidade de condução de corrente limitada; por outro lado, a contaminação da solução do analito devido ao vazamento de cloreto de potássio é mínima. O eletrodo de capa externa mostrado na Figura 23-1 tem resistência muito mais baixa mas tende a permitir o vazamento de pequenas quantidades de cloreto de potássio saturado na amostra. Antes de ser usado, o colar de vidro desse eletrodo é ajustado e virado de modo que uma ou duas gotas de solução de KCl flua pelo orifício e molhe a superfície interna da base. Assim, é estabelecido um melhor contato elétrico com a solução do analito. O eletrodo de capa é particularmente útil para medidas de soluções não-aquosas e de amostras pastosas e lodosas, de soluções viscosas e de suspensões coloidais.

[4] Observe que o termo "saturado" no nome refere-se à concentração de KCl (cerca de 4,6 M) e não à concentração de Hg_2Cl_2. Este é saturado em todos os eletrodos de calomelano.

23A-2 Eletrodos de Prata/Cloreto de Prata

O sistema de eletrodos de referência mais comercializado é o eletrodo de prata imerso em uma solução de cloreto de potássio que tenha sido saturada com cloreto de prata

$$Ag \mid AgCl(\text{sol. sat.}),KCl(xM) \parallel$$

O potencial do eletrodo é determinado pela semi-reação

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

Normalmente, esse eletrodo é preparado com uma solução de cloreto de potássio 3,5 M ou saturada. Os potenciais desses eletrodos são apresentados na Tabela 23-1. Modelos comerciais desse eletrodo são semelhantes, no aspecto externo e no formato, aos dois eletrodos de calomelano mostrados na Figura 23-1. Entretanto, nos de prata/cloreto de prata, o tubo interno é substituído por um fio de prata recoberto com uma camada de cloreto de prata; esse fio está imerso em uma solução de cloreto de potássio que está saturada com cloreto de prata. Junções similares são usadas para ambos os tipos de eletrodos.

Eletrodos de prata/cloreto de prata têm a vantagem de poderem ser usados em temperaturas mais altas do que 60°C, enquanto que os eletrodos de calomelano não podem.

TABELA 23-1 Potenciais de Eletrodos de Referência em Soluções Aquosas

	Potencial de Eletrodo (V) *vs.* EPH				
Temperatura, °C	Calomelano[a] 0,1 M[c]	Calomelano[b] 3,5 M[c]	Calomelano[a] Saturado[c]	Ag/AgCl 3,5 M[b,c]	Ag/AgCl Saturado[b,c]
10		0,256		0,215	0,214
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189
38	0,3338		0,2355		
40		0,244		0,193	0,184

[a] Dados de: R. G. Bates in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, p. 793, Wiley: New York, 1978.
[b] Dados de: D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, p. 42, Wiley: New York, 1974.
[c] "M" e "saturado" referem-se à concentração de KCl e *não* de Hg_2Cl_2.

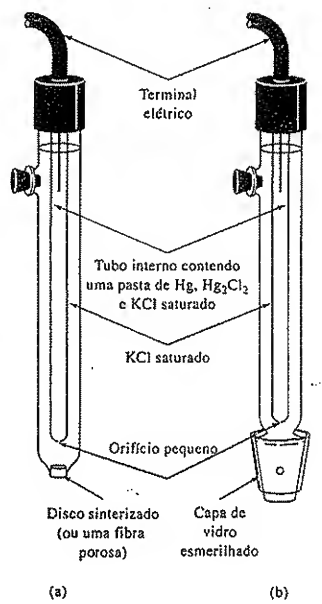


Figura 23-1 Eletrodos de referência de calomelano comerciais típicos.

Por outro lado, íons mercúrio(II) reagem com um número menor de componentes das amostras do que os íons prata (que podem reagir com proteínas, por exemplo); essas reações podem levar ao entupimento da junção entre o eletrodo e a solução do analito.

23A-3 Cuidados no Uso dos Eletrodos de Referência

Ao usar eletrodos de referência, como os mostrados na Figura 23-1, o nível de líquido interno deve ser mantido sempre acima da solução da amostra para impedir a contaminação da solução do eletrodo e o entupimento da junção devido à reação da solução do analito com os íons prata ou mercúrio(I) da solução interna. O entupimento da junção é provavelmente a fonte mais comum de comportamento errático da célula em medidas potenciométricas.[5]

Com o nível do líquido acima da solução do analito, alguma contaminação da amostra é inevitável. Na maioria dos casos, a extensão da contaminação é tão pequena que não precisa ser considerada. Na determinação de íons, como cloreto, potássio, prata e mercúrio, entretanto, deve-se tomar precauções para evitar essa fonte de erros. Uma forma usual consiste em interpor uma segunda ponte salina entre o analito e o eletrodo de referência; essa ponte deve conter um eletrólito que não interfira, tal como nitrato de potássio ou sulfato de sódio. Eletrodos de junção dupla baseados nesse conceito são oferecidos por vários fabricantes de equipamentos.

23B ELETRODOS INDICADORES METÁLICOS

Um eletrodo indicador ideal tem resposta rápida e reprodutível a variações na atividade do íon que está sendo analisado. Embora nenhum eletrodo indicador seja absolutamente específico na resposta, estão disponíveis alguns com acentuada seletividade. Há dois tipos de eletrodos indicadores: *metálico* e de *membrana*. Esta seção trata dos eletrodos indicadores metálicos.

Quatro tipos de eletrodos indicadores metálicos podem ser identificados: *eletrodos do primeiro tipo*, *eletrodos do segundo tipo*, *eletrodos do terceiro tipo* e *eletrodos redox*.

23B-1 Eletrodos do Primeiro Tipo

Eletrodos metálicos do primeiro tipo estão em equilíbrio direto com o cátion derivado do metal do eletrodo. Neste caso, uma só reação está envolvida. Por exemplo, para um eletrodo indicador de cobre, podemos escrever:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

O potencial E_{ind} deste eletrodo é dado por

$$E_{ind} = E^0_{Cu} - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$= E^0_{Cu} - \frac{0,0592}{2}\text{pCu} \qquad (23\text{-}1)$$

onde pCu é o logaritmo negativo da atividade do íon cobre(II), $a_{Cu^{2+}}$. Assim, o eletrodo de cobre fornece uma medida direta de pCu da solução.[6]

Sistemas de eletrodos do primeiro tipo não são muito usados em análises potenciométricas por várias razões. Uma delas é por eles não serem muito seletivos e responderem não somente aos seus próprios cátions mas também a outros cátions mais facilmente redutíveis. Por exemplo, um eletrodo de cobre não pode ser usado na determinação de íons cobre(II) na presença de íons prata(I), que também são reduzidos na superfície de cobre. Além disso, muitos eletrodos metálicos, como os de zinco e cádmio, só podem ser usados em soluções neutras ou básicas porque eles se dissolvem na presença de ácidos. Em terceiro lugar, alguns metais são oxidados tão facilmente que seu uso é restrito a soluções que tenham sido desaeradas. Finalmente, certos metais mais duros – como ferro, cromo, cobalto e níquel – não fornecem potenciais reprodutíveis. E ainda, para esses eletrodos, os gráficos de pX contra a atividade têm inclinações que diferem de modo significativo e irregular dos valores teóricos ($-0,0592/n$). Por essas razões, os únicos sistemas de eletrodos do primeiro tipo usados são Ag/Ag^+ e Hg/Hg_2^{2+} em soluções neutras e Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+}, Cd/Cd^{2+}, Bi/Bi^{3+}, Tl/Tl^+ e Pb/Pb^{2+} em soluções desaeradas.

[5] Para uma discussão relevante sobre os cuidados e a manutenção dos eletrodos de referência, leia J. E. Fisher, *Amer. Lab.*, 1984, (6), 54.

[6] Os resultados de medidas potenciométricas são expressos geralmente em termos de um parâmetro, a *função p*, que é diretamente proporcional à medida do potencial. A função p fornece então uma medida da atividade em termos de um número conveniente, pequeno e geralmente positivo. Assim, para uma solução com atividade de íons cálcio de $2,00 \times 10^{-6}$ M, podemos escrever $pCa = -\log(2,00 \times 10^{-6}) = 5,699$. Observe que, conforme a atividade do cálcio aumenta, sua função p diminui. Observe também que, como a atividade foi dada com três algarismos significativos, podemos manter esse mesmo número de algarismos significativos *à direita da vírgula decimal* no cálculo de pCa porque estes são os únicos números que carregam a informação original de 2,00. O algarismo 5 no valor do pCa dá informação apenas sobre a posição da vírgula no número original.

23B-2 Eletrodos do Segundo Tipo

Pode-se obter um eletrodo que responda à atividade de um ânion com o qual seu íon forme um precipitado ou um complexo estável. Por exemplo, prata funciona como um *eletrodo do segundo tipo* para ânions haletos e para ânions que se comportam como haletos. Para preparar um eletrodo para determinar íon cloreto é necessário apenas saturar com cloreto de prata a camada da solução de analito adjacente ao eletrodo de prata. A reação do eletrodo pode ser escrita como

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^0 = 0,222\ V$$

A aplicação da equação de Nernst dá:

$$E_{ind} = 0,222 - 0,0592 \log a_{Cl^-}$$

$$= 0,222 + 0,0592\ \text{pCl} \qquad (23\text{-}2)$$

Um modo conveniente de preparar um eletrodo sensível a cloreto é fazer o ânodo de um fio de prata pura em uma célula eletrolítica contendo cloreto de potássio. O fio fica coberto por um depósito aderente de haleto de prata que rapidamente entrará em equilíbrio com a camada superficial da solução na qual está imerso. Como a solubilidade do cloreto de prata é baixa, um eletrodo formado deste modo pode ser usado em muitas medidas.

Um eletrodo do segundo tipo importante para medida de atividade do ânion de EDTA, Y^{4-}, está baseado na resposta de um eletrodo de mercúrio na presença de uma pequena concentração do complexo estável de EDTA com Hg(II).[7]

A semi-reação para o processo do eletrodo pode ser escrita como:

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{4-} \qquad E^0 = 0,21\ V$$

para a qual

$$E_{ind} = 0,21 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

Para empregar este sistema de eletrodo, é necessário introduzir uma pequena concentração de HgY^{2-} na solução do analito. O complexo é tão estável (para HgY^{2-}, $K_f = 6,3 \times 10^{21}$) que a atividade permanece essencialmente constante em um amplo intervalo de atividade de Y^{4-}. Portanto, a equação do potencial pode ser escrita na forma

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2}\log a_{Y^{4-}}$$

$$= K + \frac{0,0592}{2}\text{pY} \qquad (23\text{-}3)$$

onde a constante K é igual a

$$K = 0,21 - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{a_{HgY^{2-}}}$$

Este eletrodo é útil para o estabelecimento de pontos finais em titulações com EDTA.

23B-3 Eletrodos do Terceiro Tipo

Um eletrodo metálico pode, sob determinadas circunstâncias, ser construído para responder a um cátion distinto. Ele torna-se, então, um *eletrodo do terceiro tipo*. Por exemplo, um eletrodo de mercúrio tem sido usado na determinação de pCa de soluções contendo cálcio. Como no exemplo anterior, uma pequena concentração do complexo de EDTA com Hg(II) é introduzida na solução. Como antes (Equação 23-3), o potencial de um eletrodo de mercúrio nesta solução é dado por

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2}\log a_{Y^{4-}}$$

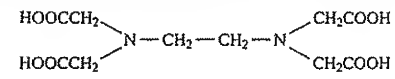
Se, além disso, um pequeno volume de solução contendo o complexo de EDTA com cálcio for introduzido, é estabelecido um novo equilíbrio, a saber,

$$CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-} \qquad K_f = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Y^{4-}}}{a_{CaY^{2-}}}$$

Combinando a expressão da constante de formação do CaY^{2-} com a expressão do potencial, obtém-se

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2}\log\frac{K_f a_{CaY^{2-}}}{a_{Ca^{2+}}}$$

[7] Ácido etilenodiaminotetracético, comumente chamado EDTA e representado como H_4Y, é um agente complexante usado na titulação de muitos cátions. O composto tem a estrutura



Os quatro grupos carboxilatos, assim como os dois grupos amina, formam ligações com todos os cátions. Independentemente da carga do cátion, a reação de formação do complexo pode ser indicada como

$$M^{n+} + H_4Y \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + 4H^+$$

que pode ser escrita como

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2}\log K_f a_{CaY^{2-}} - \frac{0,0592}{2}\log\frac{1}{a_{Ca^{2+}}}$$

Se uma quantidade constante de CaY^{2-} for usada na solução do analito e nas soluções para padronização, podemos escrever

$$E_{ind} = K' - \frac{0,0592}{2}\text{pCa} \qquad (23\text{-}4)$$

onde

$$K' = K - \frac{0,0592}{2}\log K_f a_{CaY^{2-}}$$

Assim, o eletrodo de mercúrio torna-se um eletrodo do terceiro tipo para o íon cálcio.

23B-4 Indicadores Metálicos Redox

Eletrodos de platina, ouro, paládio ou de outros metais inertes servem como eletrodos indicadores para sistemas de oxidação/redução. Nessas aplicações, o eletrodo inerte atua como fonte ou depósito para elétrons transferidos de um sistema redox na solução. Por exemplo, o potencial de um eletrodo de platina em uma solução contendo íons Ce(III) e Ce(IV) é dado por

$$E_{ind} = E^0 - 0,0592\log\frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Assim, um eletrodo de platina pode servir como um eletrodo indicador em uma titulação na qual Ce(IV) atua como reagente padrão.

Entretanto, deve-se observar que os processos de transferência de elétrons em eletrodos inertes freqüentemente não são reversíveis. Conseqüentemente, eletrodos inertes não respondem de modo previsível a muitas das semi-reações encontradas em uma tabela de potenciais de eletrodo. Por exemplo, um eletrodo de platina imerso em uma solução de íons tiossulfato e tetrationato não desenvolve potenciais reprodutíveis porque o processo de transferência de elétrons

$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$$

é lento e, portanto, não-reversível na superfície do eletrodo.

23C ELETRODOS INDICADORES DE MEMBRANA[8]

Uma ampla variedade de eletrodos de membrana disponíveis comercialmente permite a determinação rápida e seletiva de numerosos cátions e ânions por medidas potenciométricas diretas. Freqüentemente, eletrodos de membrana são chamados de *eletrodos íon-seletivos* devido à alta seletividade da maioria desses dispositivos. Também referem-se a eles como *eletrodos píon* porque sua saída é comumente registrada como uma função p, como pH, pCa ou pNO_3 (ver nota de rodapé 6).

23C-1 Classificação das Membranas

A Tabela 23-2 lista vários tipos de eletrodos de membrana íon-seletivos desenvolvidos. Eles diferem na composição física ou química da membrana. O mecanismo geral pelo qual um potencial íon-seletivo se desenvolve nesses dispositivos depende da natureza da membrana e é inteiramente diferente da fonte de potencial de eletrodos indicadores metálicos. Vimos que o potencial de um eletrodo metálico surge da tendência de ocorrer uma reação de oxidação/redução na superfície do eletrodo. Nos eletrodos de membrana, ao contrário, o potencial observado é um tipo de potencial de junção que se desenvolve através de uma membrana que separa a solução do analito da solução de referência.

23C-2 Propriedades das Membranas Íon-Seletivas

Todas as membranas íon-seletivas nos eletrodos mostrados na Tabela 23-2 têm propriedades em comum no tocante à sensibilidade e à seletividade dos eletrodos de membrana em relação a certos cátions e ânions. Essas propriedades incluem:

1. **Solubilidade mínima.** Uma propriedade necessária a um meio íon-seletivo é que sua solubilidade nas soluções do analito (usualmente aquosas) se aproxime de zero. Assim, muitas membranas são formadas por moléculas grandes ou por agregados moleculares, tais como vidros de sílica ou resinas poliméricas. Compostos iônicos inorgânicos de baixa solubilidade, tais como haletos de prata, também podem ser convertidos em membranas.
2. **Condutividade elétrica.** Uma membrana deve exibir condutividade elétrica, mesmo que pequena. Geralmente, essa condução ocorre na forma de migração de íons com carga unitária dentro da membrana.
3. **Reatividade seletiva ao analito.** Uma membrana ou algumas espécies contidas dentro da matriz da membrana devem ser capazes de ligarem-se seletivamente ao íon que está sendo analisado. Três tipos de ligação são encontrados: troca iônica, cristalização e complexação. Os dois primeiros tipos são mais comuns e daremos a eles atenção especial.

[8] Algumas fontes sugeridas para informações adicionais sobre este tópico são: A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*, New York: Wiley, 1987; J. Koryta and K. Stulik, *Ion Selective Electrodes*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press. 1983; *Ion-Selective Methodology*, A. K. Covington. Ed. Boca Raton. FL: CRC Press. 1979; R. P. Buck, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J. D. M. Bockris, B. C. Conway, H. E. Yaeger, Eds., Vol. 8, Chapter 3. New York: Plenum Press, 1984.

TABELA 23-2 Tipos de Eletrodos de Membrana Íon-Seletivos

A. Eletrodos de Membrana Cristalinos
1. Monocristal
   Exemplo: LaF_3 para F^-
2. Policristalino ou de cristais mistos
   Exemplo: Ag_2S para S^{2-} e Ag^+

B. Eletrodos de Membrana Não-Cristalinos
1. Vidro
   Exemplos: vidros de silicato para Na^+ e H^+
2. Líquido
   Exemplos: trocadores líquidos de íons para Ca^{2+} e transportadores neutros para K^+
3. Líquido imobilizado em polímero rígido
   Exemplos: matriz de cloreto de polivinila para Ca^{2+} e NO_3^-

23C-3 O Eletrodo de Vidro para Medidas de pH

Vamos começar nossa discussão sobre a construção e o funcionamento de eletrodos de membrana píon (para medir íons) examinando o eletrodo de vidro para medidas de pH. A escolha desse tipo de membrana para iniciar nossa discussão é apropriada, talvez, porque o eletrodo de vidro antecede todos os outros eletrodos de membrana por várias décadas.

Desde os anos 1930, o modo mais conveniente de determinar o pH tem sido por medida da diferença de potencial através de uma membrana de vidro que separa a solução do analito de uma solução de referência, de determinada acidez. O fenômeno sobre o qual se baseia essa medida foi identificado por Cremer[9] em 1906 e explorado sistematicamente por Haber[10] alguns anos depois. A Figura 23-2 descreve o sistema de eletrodo de vidro empregado nos trabalhos iniciais de Haber. Entretanto, o uso geral do eletrodo de vidro para medidas de pH foi atrasado por duas décadas, até que a invenção da válvula permitiu a medida conveniente de potenciais através de membranas de vidro com resistências até 100 MΩ ou superiores. Estudos sistemáticos da sensibilidade de membranas de vidro ao pH, durante os anos 1960, levaram ao desenvolvimento e à comercialização de eletrodos de membrana para cerca de mais de duas dúzias de íons, tais como K^+, Na^+, Ca^{2+}, F^- e NO_3^-.

A Figura 23-3 mostra uma *célula* moderna típica para medida de pH. A célula consiste de um eletrodo indicador de vidro e de um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata ou de calomelano saturado, imerso na solução cujo pH deve ser determinado. O eletrodo indicador consiste de uma fina membrana de vidro sensível ao pH, selada na extremidade de um tubo de plástico ou de vidro de parede grossa e resistente. Um pequeno volume de ácido clorídrico diluído e saturado com cloreto de prata está contido no tubo (em alguns eletrodos, a solução interna é um tampão que contém o íon cloreto). Um fio de prata nessa solução forma um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, que é conectado a um dos terminais do dispositivo que mede o potencial. O eletrodo de referência é conectado ao outro terminal.

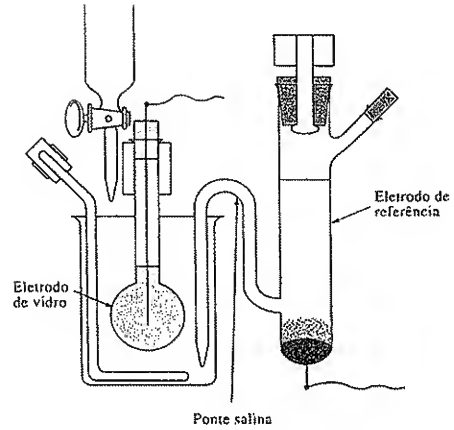


Figura 23-2 Um dos primeiros sistemas de eletrodo de vidro/calomelano para medida de pH (*de Haber and Klemensiewicz*, Z. Phys. Chem., *1909, 67, 385*)

A Figura 23-4, que é uma representação esquemática da célula mostrada na Figura 23-3, mostra que esta célula contém *dois* eletrodos de referência: (1) o eletrodo *externo* de prata/cloreto de prata (ref. 1) e (2) o eletrodo *interno* de prata/cloreto de prata (ref. 2). Apesar do eletrodo de referência interno ser parte do eletrodo de vidro, *ele não é o elemento sensível ao pH*. Em vez disso, *é a fina membrana de vidro na ponta do eletrodo que responde ao pH*.

Composição e Estrutura de Membranas de Vidro

Muita pesquisa sistemática tem sido dedicada ao estudo dos efeitos da composição do vidro sobre a sensibilidade de membranas a prótons e a outros cátions e uma grande variedade de composições tem sido usada na fabricação de eletrodos. O vidro Corning 015 amplamente usado em membranas consiste de aproximadamente 22% de Na_2O, 6% de CaO e 72% de SiO_2. Esta membrana é específica para resposta a íons hidrogênio até um valor de pH em torno de 9. Todavia, em valores mais altos de pH, o vidro começa a responder também a sódio e a outros cátions com carga unitária. Estão em uso atualmente outras outras composições de vidros, nas quais íons sódio e cálcio são substituídos em várias proporções por íons lítio e bário. Estas membranas têm seletividade superior para valores altos de pH.

[9] M. Cremer, *Z. Biol.*, 1906, *47*, 562.

[10] F. Haber and Z. Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, 1909, *67*, 385.

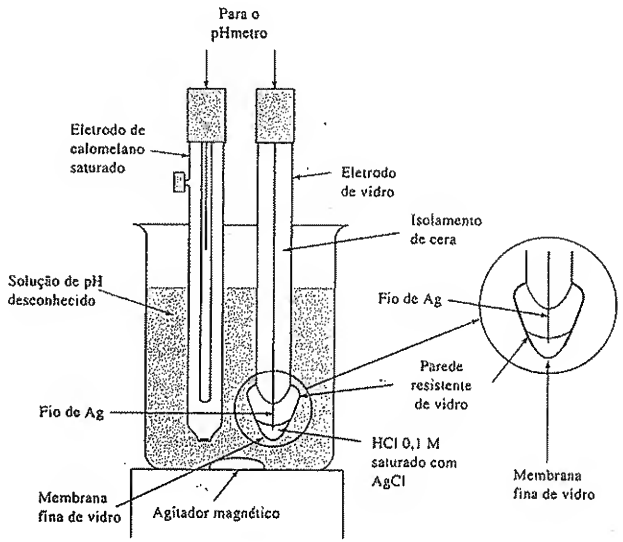


Figura 23-3 Sistema de eletrodo típico para medida de pH.

A Figura 23-5 é uma vista bidimensional de uma membrana de vidro de silicato. Cada átomo de silício está ligado a três átomos de oxigênio no plano do papel. Além disso, cada um está ligado a um outro oxigênio, acima ou abaixo do plano. Desta forma, o vidro consiste de uma rede tridimensional infinita de grupos SiO_4^{4-} nos quais cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio e cada oxigênio é compartilhado por dois de silício. Dentro dos interstícios dessa estrutura, há cátions suficientes para balancear a carga negativa dos grupos silicatos. Cátions com carga unitária, tal como sódio e lítio, tem mobilidade dentro do retículo e são responsáveis pela condução elétrica dentro da membrana.

Membranas de Vidro Higroscópicas

A superfície de uma membrana de vidro deve ser hidratada antes de atuar como eletrodo de pH. A quantidade de água envolvida é de aproximadamente 50 mg por centímetro cúbico de vidro. Vidros não-higroscópicos não apresentam resposta em função do pH. Ainda mais, os vidros higroscópicos perdem sua sensibilidade ao pH após desidratação por armazenamento em dessecador. Entretanto, o efeito é reversível, e a resposta de um eletrodo de vidro é restaurada quando ele é mergulhado em água.

A hidratação de um eletrodo de membrana de vidro sensível ao pH envolve uma reação de troca iônica entre cátions com carga unitária, no retículo de vidro, e prótons da solução. O processo envolve exclusivamente cátions univalentes porque os cátions di e trivalentes estão presos muito fortemente dentro da estrutura do silicato para que ocorra troca com os íons da solução. Em geral, então, a reação de troca iônica pode ser escrita como

$$\underset{\text{solução}}{H^+} + \underset{\text{vidro}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{solução}}{Na^+} + \underset{\text{vidro}}{H^+Gl^-} \qquad (23\text{-}5)$$

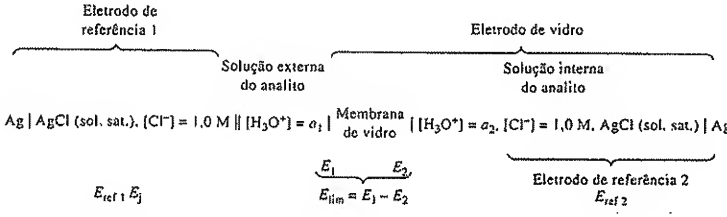


Figura 23-4 Diagrama de uma célula para medida de pH.

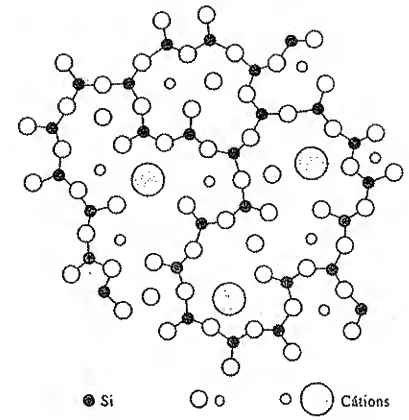


Figura 23-5 Vista transversal da estrutura de um vidro de silicato. Além das três ligações Si — O mostradas, cada silício está ligado a um oxigênio adicional, acima ou abaixo do plano do papel (*adaptada com permissão de G. A. Perley,* Anal. Chem., *1949*, 21, *395. Copyright 1949 American Chemical Society*)

A constante de equilíbrio deste processo é tão grande que, comumente, a superfície de uma membrana de vidro hidratada consiste inteiramente de grupos de ácido silícico (H^+Gl^-). Uma exceção a essa situação existe em meios altamente alcalinos, nos quais a concentração de íon hidrogênio é extremamente pequena e a concentração de íons sódio é grande; neste caso, uma fração significativa dos sítios está ocupada por íons sódio.

Condutividade Elétrica Através de Membranas de Vidro

Para servir como indicador para cátions, uma membrana de vidro deve conduzir eletricidade. A condução dentro da camada de gel hidratado envolve o movimento de íons hidrogênio. Os íons sódio são os transportadores de carga no interior seco da membrana. A condução através das interfaces solução/gel ocorre através das reações

$$\underset{\text{solução}_1}{H^+} + \underset{\text{vidro}_1}{Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{vidro}_1}{H^+Gl^-} \qquad (23\text{-}6)$$

$$\underset{\text{vidro}_2}{H^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{solução}_2}{H^+} + \underset{\text{vidro}_2}{Gl^-} \qquad (23\text{-}7)$$

onde o subscrito 1 refere-se à interface entre o vidro e a solução do analito e o subscrito 2 refere-se à interface entre a solução interna e o vidro. As posições desses dois equilíbrios são determinadas pelas atividades do íon hidrogênio nas soluções dos dois lados da membrana. A superfície na qual ocorre a maior dissociação torna-se negativa com relação à outra superfície na qual ocorre menos dissociação. Um potencial limite E_{lim} desenvolve-se, então, através da membrana. A magnitude do potencial limite depende da razão entre as atividades do íon hidrogênio nas duas soluções. É essa diferença de potencial que atua como parâmetro analítico nas medidas potenciométricas de pH com um eletrodo de membrana.

Potenciais de Membrana

A parte inferior da Figura 23-4 mostra quatro potenciais que se desenvolvem em uma célula quando o pH está sendo determinado com um eletrodo de vidro. Dois deles, E_{ref1} e E_{ref2}, são potenciais de eletrodos de referência. O terceiro potencial é o de junção E_j através da ponte salina que separa o eletrodo de calomelano da solução do analito. Potenciais de junção são encontrados em todas as células usadas para medidas potenciométricas de concentrações de íons. O quarto e mais importante potencial mostrado na Figura 23-4 é o *potencial limite, E_{lim}, que varia com o pH da solução do analito*. Os dois eletrodos de referência simplesmente propiciam contato elétrico com as soluções de modo que as variações no potencial limite possam ser medidas.

A Figura 23-4 mostra que o potencial de um eletrodo de vidro tem dois componentes: o potencial fixo do eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, E_{ref2}, e o potencial limite dependente do pH, E_{lim}. Não foi mostrado um terceiro potencial existente, chamado *potencial de assimetria*, que é encontrado na maioria das membranas e que muda lentamente com o tempo. A fonte do potencial de assimetria não é clara.

O Potencial Limite

Como mostrado na Figura 23-4, o potencial limite consiste de dois potenciais, E_1 e E_2, cada um deles associado a uma das duas interfaces gel/solução. O potencial limite é simplesmente a diferença entre esses potenciais:

$$E_{lim} = E_1 - E_2 \qquad (23\text{-}8)$$

Pode ser demonstrado a partir de considerações termodinâmicas[11] que E_1 e E_2, na Equação 23-8, estão relacionados com as atividades do íon hidrogênio em cada face por uma relação como a de Nernst:

$$E_1 = j_1 - \frac{0,0592}{n}\log\frac{a_1'}{a_1} \qquad (23\text{-}9)$$

$$E_2 = j_2 - \frac{0,0592}{n}\log\frac{a_2'}{a_2} \qquad (23\text{-}10)$$

onde j_1 e j_2 são constantes e a_1 e a_2 são as atividades de H^+ nas *soluções*, respectivamente nos lados externo e interno da membrana. Os termos a_1' e a_2' são as atividades de H^+ nas *superfícies* externa e interna do vidro que compõe a membrana.

[11] G. Eisenman, *Biophys. J.*, 1962, 2 (part 2), 259

Se as duas superfícies da membrana têm o mesmo número de sítios carregados negativamente (como normalmente têm) dos quais o H^+ pode se dissociar, então j_1 e j_2 são idênticos; o mesmo vale para a_1' e a_2'. Substituindo as Equações 23-9 e 23-10 na Equação 23-8 e empregando as igualdades $j_1 = j_2$ e $a_1 = a_2$, obtemos após rearranjo:

$$E_{lim} = E_1 - E_2 = 0{,}0592 \log \frac{a_1}{a_2} \qquad (23\text{-}11)$$

Assim, o potencial limite depende apenas das atividades do íon hidrogênio das soluções dos dois lados da membrana. Para um eletrodo de vidro de pH, a atividade do íon hidrogênio da solução interna a_2 é mantida constante de modo que a Equação 23-11 é simplificada para

$$E_{lim} = L' + 0{,}0592 \log a_1 = L' - 0{,}0592\ pH \qquad (23\text{-}12)$$

onde

$$L' = -0{,}0592 \log a_2$$

O potencial limite é então uma medida da atividade do íon hidrogênio da solução externa.

O significado dos potenciais e as diferenças mostradas na Equação 23-11 estão ilustrados no perfil de potenciais da Figura 23-6. Os perfis de potencial entre a solução do analito, à esquerda, e a solução interna, à direita da membrana, estão colocados em gráfico.

O Potencial do Eletrodo de Vidro

Como observado anteriormente, o potencial de um eletrodo indicador de vidro E_{ind} tem três componentes: (1) o potencial limite dado pela Equação 23-12, (2) o potencial do eletrodo de referência interno Ag/AgCl, E_{ref2} e (3) um pequeno potencial de assimetria E_{ass}. Na forma de equação:

$$E_{ind} = E_{lim} + E_{ref2} + E_{ass}$$

A substituição da Equação 23-12 para E_{lim} dá

$$E_{ind} = L' + 0{,}0592 \log a_1 + E_{ref2} + E_{ass}$$

ou

$$E_{ind} = L + 0{,}0592 \log a_1 = L - 0{,}0592\ pH \qquad (23\text{-}13)$$

onde L é uma combinação dos três termos constantes. Isto é,

$$L = L' + E_{ref2} + E_{ass} \qquad (23\text{-}14)$$

Observe a semelhança entre a Equação 23-13 e as Equações 23-1 e 23-4 para eletrodos indicadores de cátions metálicos. É importante enfatizar que, embora estas duas últimas equações sejam similares na forma à Equação 23-13, as fontes do potencial dos eletrodos que elas descrevem *são totalmente diferentes* – um é um potencial redox enquanto o outro é um potencial limite no qual não ocorre reação de oxidação/redução.

O Erro Alcalino

Eletrodos de vidro respondem à concentração do íon hidrogênio e também de íons de metais alcalinos em soluções básicas. A magnitude desse *erro alcalino* para quatro membranas de vidro diferentes é mostrada na Figura 23-7 (curvas *C* a *F*). Essas curvas referem-se a soluções nas quais a concentração dos íons sódio foi mantida constante em 1 M enquanto o pH variou. Observe que o erro é negativo (isto é, os valores de pH medidos foram mais baixos do que os valores verdadeiros) o que sugere que o eletrodo está respondendo tanto a íons sódio quanto aos prótons. Essa observação é confirmada pelos dados obtidos em soluções contendo diferentes concentrações de íons sódio. Assim, em pH 12, o eletrodo com membrana de Corning 015 (curva *C* na Figura 23-7) registrou pH de 11,3 quando imerso em solução de íons sódio de concentração 1 M, mas registrou 11,7 em uma

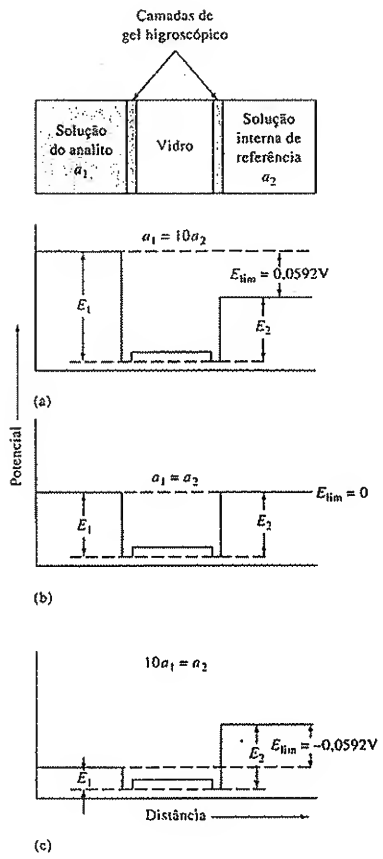


Figura 23-6 Perfil de potencial através de uma membrana de vidro saindo da solução do analito e indo para a solução interna de referência. Os potenciais de eletrodo de referência não estão mostrados.

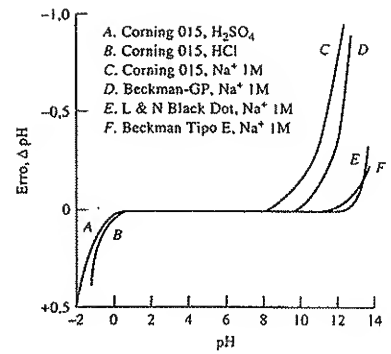


Figura 23-7 Erro ácido e alcalino de alguns eletrodos de vidro a 25°C *(de R. G. Bates,* Determination of pH: Theory and Practice, *p. 316, New York: Wiley, 1964, reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

solução que era 0,1 M neste mesmo íon. Todos os íons com carga unitária induzem a um erro alcalino cuja magnitude depende tanto do cátion em questão como da composição do vidro da membrana.

O erro alcalino pode ser satisfatoriamente explicado considerando um equilíbrio de troca entre os íons hidrogênio na superfície do vidro e os cátions na solução. Esse processo é simplesmente o inverso do que está mostrado na Equação 23-5 ou:

$$\underset{\text{vidro}}{H^+Gl^-} + \underset{\text{solução}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{vidro}}{B^+Gl^-} + \underset{\text{solução}}{H^+}$$

onde B^+ representa algum íon com carga unitária, como o de sódio. Neste caso, a atividade de íons sódio em relação à de íons hidrogênio torna-se tão grande que o eletrodo responde a ambas as espécies.

Coeficientes de Seletividade

O efeito de um íon de metal alcalino sobre potenciais através de uma membrana pode ser calculado pela inserção de um termo adicional na Equação 23-12 para dar

$$E_{lim} = L' + 0{,}0592 \log (a_1 + k_{H,B} b_1) \qquad (23\text{-}15)$$

onde $k_{H,B}$ é o *coeficiente de seletividade* de um eletrodo e b_1 é a atividade de íon de metal alcalino. A Equação 23-15 aplica-se não somente aos eletrodos indicadores de vidro para íon hidrogênio mas também a todos os outros tipos de eletrodos de membrana. Os coeficientes de seletividade variam desde zero (sem interferência) até valores maiores do que um. Um coeficiente de seletividade igual a unidade significa que o eletrodo responde igualmente ao íon analito e ao íon interferente. Se um eletrodo para o íon A responde 20 vezes mais fortemente ao íon B do que ao íon A, então $k_{A,B}$ tem valor de 20. Se a resposta do eletrodo ao íon C é 0,001 da sua resposta a A (uma situação muito mais desejável), $k_{A,C}$ é 0,001.[12]

O produto $k_{H,B}b_1$ para um eletrodo de pH de vidro é comumente pequeno em relação a a_1 desde que o pH seja menor que 9; sob essas condições, a Equação 23-15 fica simplificada, tornando-se a Equação 23-13. Entretanto, em valores altos de pH e a altas concentrações do íon com carga unitária, o segundo termo na Equação 23-15 assume um papel mais importante na determinação de E_{lim} e um erro alcalino é observado. Para eletrodos projetados especificamente para trabalhar em meios fortemente alcalinos (curva *E* na Figura 23-7), a magnitude de $k_{H,B}b_1$ é apreciavelmente menor do que para eletrodos de vidro comuns.

O Erro Ácido

Como mostrado na Figura 23-7, em soluções com valores de pH abaixo de 0,5, o eletrodo de vidro típico exibe um erro de sinal oposto ao do erro alcalino. A leitura do valor de pH tende a ser muito alta nesta região. A magnitude do erro depende de uma série de fatores e geralmente não é muito reprodutível. As causas do erro ácido não são muito bem compreendidas.

23C-4 Eletrodos de Vidro para Outros Cátions

O erro alcalino nos primeiros eletrodos de vidro levaram a pesquisas relativas ao efeito da composição do vidro sobre a magnitude deste erro. Uma conseqüência disso foi o desenvolvimento de vidros para os quais o erro alcalino é desprezível para valores de pH abaixo de 12. Outros estudos revelaram composições de vidros que permitem a determinação de outros cátions, além do hidrogênio. Essa aplicação requer que a atividade do íon hidrogênio a_1 na Equação 23-15 seja desprezível com relação a $k_{H,B}b_1$. Nessas circunstâncias, o potencial é independente do pH e é uma função de pB. A incorporação de Al_2O_3 ou de B_2O_3 no vidro produz o efeito desejado. Foram, então, desenvolvidos eletrodos de vidro que permitem medidas potenciométricas diretas de íons com carga unitária como Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Li^+ e Ag^+. Alguns desses vidros são razoavelmente seletivos com relação a íons com carga unitária. Eletrodos de vidro para Na^+, Li^+, NH_4^+ e concentração total de cátions univalentes estão disponíveis no comércio.

23C-5 Eletrodos de Membrana Cristalina

O tipo de membrana cristalina mais importante é constituído de um composto iônico ou de mistura homogênea de compostos iônicos. Em alguns casos, a membrana é cortada de um monocristal. Em outros, são produzidos discos de só-

[12] Para uma coleção de coeficientes de seletividade para todos os tipos de eletrodos íon-seletivos, veja Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity of Coefficients.* Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.

lido cristalino finamente pulverizado com uso de altas pressões ou por metal fundido. Uma membrana típica tem diâmetro de cerca de 10 mm e espessura de 1 ou 2 mm. Para continuar um eletrodo, a membrana é selada na extremidade de um tubo feito de plástico quimicamente inerte, como Teflon ou cloreto de polivinila.

Condutividade de Membranas Cristalinas

A maioria dos cristais iônicos é isolante e não apresenta condutividade elétrica suficiente à temperatura ambiente para atuar como eletrodos de membrana. Aqueles que são condutores são caracterizados por terem um íon pequeno e de carga unitária que é móvel na fase sólida. Por exemplo, o íon fluoreto em certos fluoretos de terras raras, o íon prata em haletos de prata e os íons sulteto e cobre(I) em sulfeto de cobre(I).

O Eletrodo de Fluoreto

Fluoreto de lantânio, LaF_3, é uma substância quase ideal para a preparação de um eletrodo de membrana cristalina para a determinação do íon fluoreto. Embora esse composto seja um condutor natural, sua condutividade pode ser aumentada por dopagem com fluoreto de európio, EuF_2. As membranas são preparadas a partir de discos cortados de um monocristal do composto dopado.

O mecanismo de desenvolvimento de um potencial sensível a fluoreto através da membrana de fluoreto de lantânio é bastante similar ao descrito para membranas de vidro, sensíveis ao pH. Isto é, nas duas interfaces, a ionização cria uma carga sobre a superfície da membrana como mostrado na equação

$$\underset{\text{sólido}}{LaF_3} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{LaF_2^+} + \underset{\text{solução}}{F^-}$$

A magnitude da carga depende da concentração do íon fluoreto na solução. Assim, o lado da membrana em contato com a concentração mais baixa do íon fluoreto torna-se positivo com relação à superfície. É essa diferença de carga que propicia a medida da diferença de concentração do íon fluoreto nas duas soluções. O potencial da célula contendo um eletrodo de fluoreto de lantânio é dado por uma equação análoga à Equação 23-13. Isto é,

$$E_{ind} = L - 0{,}0592 \log a_{F^-} = L + 0{,}0592\ pF \quad (23\text{-}16)$$

Observe que os sinais dos segundos termos à direita são invertidos porque é um ânion que está sendo determinado (veja também a Equação 23-2).

Eletrodos comerciais de fluoreto de lantânio estão disponíveis em várias formas e tamanhos. Muitos são rugosos e podem ser usados em temperaturas entre 0 e 80°C. A resposta do eletrodo de fluoreto é linear até 10^{-6} M (0,02 ppm), abaixo da qual a solubilidade do fluoreto de lantânio começa a contribuir para a concentração de íons fluoreto na solução do analito. O único íon que interfere diretamente nas medidas de fluoreto é o íon hidróxido. Essa interferência torna-se séria para valores de pH maiores do que oito. Em pH menor do que cinco, os íons hidrogênio também interferem nas determinações de fluoreto *total*. Neste caso, forma-se fluoreto de hidrogênio não-dissociado, para o qual o eletrodo não responde. Na maioria dos aspectos, o eletrodo de íon fluoreto aproxima-se do ideal para eletrodos seletivos.

Eletrodos Baseados em Sais de Prata

Membranas preparadas de monocristais ou discos prensados de vários haletos de prata são seletivos com relação a íons haleto e prata. Entretanto, geralmente seu comportamento é distante do ideal, apresentando baixa condutividade, baixa resistência mecânica e tendência a desenvolver potenciais fotoelétricos altos. Contudo, verificou-se que essas desvantagens são minimizadas se os sais de prata forem misturados com sulfeto de prata cristalino a uma razão molar de aproximadamente 1:1. Misturas homogêneas são formadas a partir de soluções equimolares de íons sulfeto e íons haleto por precipitação com nitrato de prata. Após lavagem e secagem, é dada ao produto a forma de discos sob pressão de cerca de 10^5 libras por polegada quadrada (lb·pol^{-2} = psi). O disco resultante apresenta boa condutividade elétrica devido à mobilidade intrínseca do íon prata na matriz de sulfeto.

Membranas construídas de sulfeto de prata ou de uma mistura de sulfeto de prata e de um outro sal de prata são úteis para a determinação de íons prata e sulfeto. Com relação aos íons prata, a resposta elétrica é similar à do eletrodo metálico do primeiro tipo (embora o mecanismo da atividade seja totalmente diferente). Com relação aos íons sulfeto, a resposta elétrica de uma membrana de sulfeto de prata é similar à de um eletrodo do segundo tipo (Seção 23B-2). Neste caso, sob imersão na solução a ser analisada, a dissolução de quantidade muito pequena de sulfeto de prata rapidamente satura o filme de líquido adjacente ao eletrodo. A solubilidade, e portanto a concentração de íons prata, depende da concentração de sulfeto do analito.

Também estão disponíveis as membranas cristalinas que são constituídas por uma mistura homogênea de sulfeto de prata e sulfetos de cobre(II), chumbo ou cádmio. Com relação a esses cátions divalentes, eletrodos desses materiais têm respostas elétricas similares a eletrodos do terceiro tipo (Seção 23B-3). Deve-se observar que estes sulfetos divalentes, por si só, não são condutores e portanto não apresentam atividade íon-seletiva.

A Tabela 23-3 contém uma lista representativa de eletrodos de estado sólido disponíveis comercialmente.

23C-6 Eletrodos de Membranas Líquidas

Membranas líquidas são formadas de líquidos imiscíveis que se ligam seletivamente a determinados íons. As membranas desse tipo são particularmente importantes porque permitem a determinação potenciométrica direta das atividades de vários cátions polivalentes assim como de certos ânions e cátions com carga unitária.

Inicialmente, membranas líquidas foram preparadas a partir de líquidos imiscíveis trocadores iônicos que eram retidos em um suporte sólido poroso. Como mostrado esquematicamente na Figura 23-8, um disco (com dimensões típicas: 3 × 0,15 mm) de plástico poroso, hidrofóbico (isto é, que repele água) suporta a camada orgânica entre as duas soluções aquosas. A ação repelente faz com que os poros fiquem cheios do líquido orgânico do reservatório constituído pelo tubo externo dos dois tubos concêntricos. Para determinações de cátions divalentes, o tubo interno contém uma solução-padrão de MCl_2, onde M^{2+} é o cátion cuja atividade vai ser determinada. Essa solução também foi saturada com AgCl para formar um eletrodo de referência Ag/AgCl com o fio de prata condutor.

TABELA 23-3 Eletrodos Comerciais de Estado Sólido[a]

Íon Analito	Faixa de Concentração, M	Interferências[b]
Br^-	10^0 a 5×10^{-6}	rm: 8×10^{-5} CN^-; 2×10^{-4} I^-; 2 NH_3; 400 Cl^-; 3×10^4 OH^-. dea: S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} a 10^{-7}	Fe^{2+} + Pb^{2+} pode interferir. dea: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Cl^-	10^0 a 5×10^{-5}	rm: 2×10^{-7} CN^-; 5×10^{-7} I^-; 3×10^{-3} Br^-; 10^{-2} $S_2O_3^{2-}$; 0,12 NH_3; 80 OH^-. dea: S^{2-}
Cu^{2+}	10^{-1} a 10^{-8}	altos níveis Fe^{2+}, Cd^{2+}, Br^-, Cl^-. dea: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^+
CN^-	10^{-2} a 10^{-6}	rm: 10^{-1} I^-; 5×10^3 Br^-; 10^6 Cl^-. dea: S^{2-}
F^-	sol. sat. a 10^{-6}	0,1 M OH^- dá menos de 10% de interferência quando $[F^-] = 10^{-3}$ M
I^-	10^0 a 5×10^{-8}	rm: 0,4 CN^-; 5×10^3 Br^-; 10^5 $S_2O_3^{2-}$; 10^6 Cl^-
Pb^{2+}	10^{-1} a 10^{-6}	dea: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Ag^+/S^{2-}	10^0 a 10^{-7} Ag^+	Hg^{2+} deve ser menor que 10^{-7} M
	10^0 a 10^{-7} S^{2-}	
SCN^-	10^0 a 5×10^{-6}	rm: 10^{-6} I^-; 3×10^{-3} Br^-; 7×10^{-3} CN^-; 0,13 $S_2O_3^{2-}$; 20 Cl^-; 100 OH^-. dea: S^{2-}

[a] De: *Handbook of Electrode Technology*, p. 10-13, Appendix, Orion Research: Cambridge, MA, 1982. Com permissão.
[b] rm: razão máxima ($c_{interferente} / c_{analito}$) para não haver interferência
dea: deve estar ausente

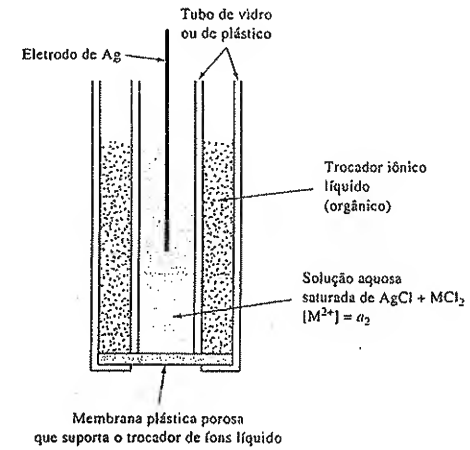
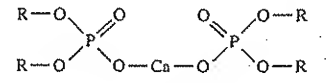


Figura 23-8 Eletrodo de membrana líquida sensível a M^{2+}.

Como alternativa ao uso do disco poroso como meio rígido de suporte, verificou-se recentemente ser possível imobilizar trocadores líquidos em membranas de cloreto de polivinila. Nesse caso, o trocador de íons líquido e o cloreto de polivinila são dissolvidos em um solvente como tetrahidrofurano. A evaporação do solvente deixa uma membrana flexível, que pode ser cortada e cimentada na extremidade de um tubo de plástico ou de vidro. Membranas formadas desse modo comportam-se do mesmo modo que aquelas para as quais o trocador iônico é mantido verdadeiramente como um líquido dentro dos poros de um disco. Atualmente, a maioria dos eletrodos de membrana líquida são desse tipo.

As substâncias ativas nas membranas líquidas são de três tipos: (1) trocadores catiônicos; (2) trocadores aniônicos e (3) compostos macrocíclicos neutros, que complexam seletivamente certos cátions.

Um dos eletrodos de membrana líquida mais importantes é seletivo ao íon cálcio em meio aproximadamente neutro. O ingrediente ativo na membrana é um trocador catiônico que consiste de um diéster alifático de ácido fosfórico dissolvido em um solvente polar. O diéster contém um único próton ácido; assim, duas moléculas reagem com o íon cálcio divalente para formar um dialquilfosfato com a estrutura



dialquilfosfato de cálcio

Neste caso, R é um grupo alifático que contém de 8 a 16 átomos de carbono. Em eletrodos comerciais deste tipo, R é usualmente um grupo C_9. A solução aquosa interna em contato com o trocador (veja Figura 23-8) contém uma concentração fixa de cloreto de cálcio e um eletrodo de referência

de prata/cloreto de prata. O disco poroso (ou a membrana de cloreto de polivinila) contendo um trocador de íons líquido separa a solução do analito da solução referência de cloreto de cálcio. O equilíbrio estabelecido em cada interface pode ser representado como

$$\underset{\text{orgânico}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{orgânico}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{aquoso}}{Ca^{2+}}$$

Observe a semelhança desta equação com a Equação 23-7 para o eletrodo de vidro. A relação entre o potencial e pCa é também análoga à do eletrodo de vidro (Equação 23-12). Assim,

$$E_{ind} = L + \frac{0,0592}{2}\log a_1 = L' - \frac{0,0592}{2}\log pCa \qquad (23\text{-}17)$$

Entretanto, neste caso, o segundo termo à direita é dividido por dois porque o cátion é divalente.

O eletrodo de membrana de cálcio demonstrou ser uma valiosa ferramenta para estudos de fisiologia devido ao importante papel desse íon na condução nervosa, na formação de ossos, na contração muscular, na condução e contração cardíaca e na função tubular renal. Pelo menos, alguns desses processos são influenciados mais pela *atividade* do íon cálcio do que pela sua concentração; a atividade, naturalmente, é o parâmetro medido pelo eletrodo.

Um outro eletrodo líquido íon-específico de grande valor para estudos de fisiologia é o de potássio. A seletividade de uma membrana líquida para potássio em relação ao sódio é especialmente importante porque ambos os íons estão presentes em todos os sistemas vivos e desempenham papéis importantes na transmissão neural. Muitos eletrodos de membrana líquida acenam com a promessa de atender a essas necessidades. Um deles está baseado no antibiótico valinomicina, um éter macrocíclico não-carregado que tem forte afinidade pelo íon potássio. É muito importante observar que uma membrana líquida de valinomicina em difenil-éter responde com intensidade 10^4 vezes maior a íons potássio do que a íons sódio[13]. A Figura 23-9 é uma fotomicrografia de um ultramicroeletrodo de valinomicina para monitoramento da atividade de potássio no interior de uma única célula. Neste caso, não é necessária nenhuma membrana física para separar a solução interna do analito devido ao pequeno diâmetro da abertura na ponta (< 1 μm) e ao fato do interior do vidro ser feito de material hidrofóbico por recobrimento com silicone.

A Tabela 23-4 lista alguns eletrodos de membrana líquida típicos disponíveis comercialmente. Os eletrodos sensíveis a ânions empregam uma solução de trocador aniônico em solvente orgânico. Como mencionado anteriormente, muitos dos chamados elétrodos de membrana líquida são, na verdade, sólidos nos quais o líquido é mantido em matriz polimérica. O uso desses eletrodos é um pouco mais conveniente do que dos antigos eletrodos porosos na forma de discos.

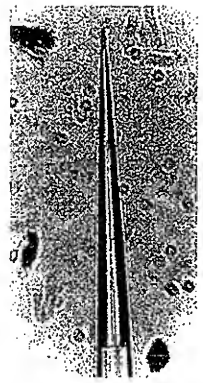


Figura 23-9 Fotografia de um microeletrodo trocador iônico líquido para potássio com 125 μm de trocador iônico dentro da ponta. O aumento da foto original é de 400 vezes (*de J. L. Walker, Anal. Chem., 1971, 43(3)N, 91A. Reproduzido com permissão da American Chemical Society*)

23D TRANSÍSTORES ÍON-SELETIVOS DE EFEITO DE CAMPO (ISFET)

Na Seção 2C-3 (Figura 2-19) descrevemos o transístor de efeito de campo de semicondutor de óxido de metal (MOSFET– do inglês, *metal oxide semiconductor field-effect transistor*) que é amplamente usado em computadores e em outros circuitos eletrônicos como chave para controle do fluxo de corrente nos circuitos. Um dos problemas no uso desse tipo de dispositivo em circuitos eletrônicos tem sido sua pronunciada sensibilidade a impurezas inorgânicas superficiais e muito dinheiro e esforço têm sido despendidos pelo setor eletrônico para minimizar ou eliminar essa sensibilidade e produzir transístores estáveis.

A partir de 1970, muitos cientistas têm tentado explorar as sensibilidades dos MOSFET a impurezas iônicas superficiais para a determinação potenciométrica seletiva de vários íons. Esses estudos levaram ao desenvolvimento de diferentes *transístores íon-seletivos de efeito de campo*, denominados ISFET (do inglês, *ion-selective field-effect transistores*). A teoria sobre sua sensibilidade íon-seletiva é bem-compreendida e está descrita na seção que se segue.[14]

23D-1 Mecanismo do Comportamento Íon-Seletivo do ISFET

Um transístor íon-seletivo de efeito de campo é muito similar na sua construção e função a um MOSFET operando no modo n-canal reforçado (página 53). O ISFET difere somente no fato que a variação da concentração dos íons de interesse causa variação na voltagem da porta que controla a condutividade do canal. Como mostrado na Figura 23-10, em vez do contato metálico usual, a porta do ISFET é coberta com uma camada isolante de nitreto de silício (Si_3N_4). A solução do analito, contendo íons hidrônio neste exemplo, está em contato com essa camada isolante e com um eletrodo de referência. A superfície da porta isolante funciona de modo muito parecido com a superfície de um eletrodo de vidro. Prótons dos íons hidrônio da solução-teste são adsorvidos por sítios microscópicos disponíveis do nitreto de silício. Qualquer variação na concentração dos íons hidrônio na solução resulta em uma variação da concentração de prótons adsorvidos. A variação na concentração de prótons adsorvidos provoca uma variação no potencial eletroquímico entre a porta e a fonte, o que, por sua vez, muda a condutividade do canal do ISFET. A condutividade do canal pode ser monitorada eletronicamente para dar um sinal que seja proporcional ao logaritmo da concentração de íons hidrônio na solução. Observe que o ISFET inteiro, exceto a porta isolante, é coberto com um encapsulante polimérico para isolar todas as conexões elétricas da solução do analito.

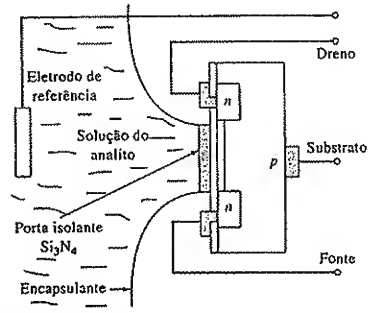


Figura 23-10 Um transístor íon-seletivo de efeito de campo (ISFET) para medida de pH.

23D-2 Aplicação do ISFET

A superfície íon-sensível do ISFET é naturalmente sensível a variações de pH mas o dispositivo pode se tornar sensível a outras espécies recobrindo-se a porta isolante de nitreto de silício com um polímero contendo moléculas que tendam a formar complexos com outras espécies que não o íon hidrônio. Além disso, vários ISFET podem ser produzidos no mesmo substrato de modo que medidas múltiplas possam ser feitas simultaneamente. Todos os ISFET podem detectar a mesma espécie para aumentar a precisão e a confiabilidade ou então cada ISFET pode ser recoberto com um polímero diferente de modo que se possa fazer medidas de diferentes espécies. Seu tamanho pequeno (aproximadamente 1 a 2 mm^2), tempo de resposta rápido em relação aos eletrodos de vidro e robustez sugerem que o ISFET possa ser o detector iônico do futuro para muitas aplicações.

O ISFET oferece muitas vantagens significativas sobre os eletrodos de membrana, incluindo a robustez, o tamanho pequeno, a inércia com relação a ambientes agressivos, a resposta rápida e a baixa impedância elétrica. Ao contrário dos eletrodos de membrana, não requerem hidratação antes

[13] M. S. Frant and J. W. Ross Jr., *Science*, 1970, *167*, 987.

[14] Para revisões resumidas sobre os ISFET veja, J. N. Zermel, *Anal. Chem.*, *1975, 47*, 255A; T. Matsuo and M. Esachi, *Sensors and Activation*, 1981, *1*, 77; Y. G. Vlasov and Z. Fresnius, *Anal. Chem.*, 1989, *335*, 96.

TABELA 23-4 Eletrodos de Membrana Líquida[a,b]

Íon Analito	Intervalo de Concentração, M	Interferências[c]
Ca^{2+}	10^0 a 5×10^{-7}	Pb^{2+} 10^{-5}; Hg^{2+} 4×10^{-3}, H^+, Sr^{2+} 6×10^{-3}; Fe^{2+} 2×10^{-2}; Cu^{2+} 4×10^{-2}; Ni^{2+} 5×10^{-2}; NH_3 0,2; Na^+ 0,2; Tris$^+$ 0,3; Li^+ 0,3; K^+ 0,4; Ba^{2+} 0,7; Zn^{2+} 1,0; Mg^{2+} 1,0
BF_4^-	10^0 a 7×10^{-6}	ClO_4^- 5×10^{-7}; I^- 5×10^{-6}; ClO_3^- 5×10^{-5}; CN^- 5×10^{-4}; Br^- 10^{-3}; NO_2^- 10^{-3}; NO_3^- 5×10^{-3}; HCO_3^- 3×10^{-3}; Cl^- 5×10^{-2}; $H_2PO_4^-$ 8×10^{-2}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}; OAc^- 0,2; F^- 0,6; SO_4^{2-} 1,0
NO_3^-	10^0 a 7×10^{-6}	ClO_4^- 10^{-7}; I^- 5×10^{-6}; ClO_3^- 5×10^{-5}; CN^- 10^{-4}; Br^- 7×10^{-4}; HS^- 10^{-3}; HCO_3^- 10^{-2}; CO_3^{2-} 2×10^{-2}; Cl^- 3×10^{-2}; $H_2PO_4^-$ 5×10^{-2}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}; OAc^- 0,2; F^- 0,6; SO_4^{2-} 1,0
ClO_4^-	10^0 a 7×10^{-6}	I^- 2×10^{-3}; ClO_3^- 2×10^{-2}; CN^- 4×10^{-2}, Br^-; NO_2^- 5×10^{-2}, NO_3^-; 2 HCO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OAc^-, F^-, SO_4^{2-}
K^+	10^0 a 10^{-6}	Cs^+ 3×10^{-4}; NH_4^+ 6×10^{-3}, Tl^+; H^+ 10^{-2}; Ag^+ 1,0, Tris$^+$; Li^+ 2,0, Na^+
Dureza da água (Ca^{2+} + Mg^{2+})	10^{-3} a 6×10^{-6}	Cu^{2+} 3×10^{-5}, Zn^{2+}; Ni^{2+} 10^{-4}; Sr^{2+} 4×10^{-4}; Fe^{2+} 6×10^{-5}; Ba^{2+} 6×10^{-4}; Na^+ 3×10^{-2}; K^+ 0.1

[a] De: *Handbook of Electrode Technology*, p. 10-13, Appendix, Orion Research: Cambridge, MA, 1982. Com permissão.

[b] Todos os eletrodos, exceto o último, são do novo tipo no qual o trocador iônico líquido ou o transportador neutro tem uma matriz plástica como suporte.

[c] Os números que estão após cada íon representam a concentração molar do íon que dá erro de 10% quando a concentração do analito é de 10^{-3} M.

do uso e podem ser guardados secos indefinidamente. Apesar dessas muitas vantagens, nenhum eletrodo íon-específico ISFET apareceu no mercado até o início dos anos 1990, mais de 20 anos após sua invenção. A razão desse atraso é que os fabricantes eram incapazes de desenvolver a tecnologia de encapsulamento dos dispositivos a fim de criar um produto que não apresentasse distorções nem instabilidade.

No início dos anos 1990, várias companhias lançaram o ISFET para determinação de pH. Por ocasião da confecção deste texto, não foi possível apreender os detalhes da camada superficial desses eletrodos, que é responsável pelo comportamento seletivo em relação a prótons, nem obter informações sobre as características de desempenho desses eletrodos quando comparadas com o eletrodo clássico de vidro. Certamente, eles oferecem as várias vantagens listadas no parágrafo anterior. As suas desvantagens, se houver alguma, não são claras neste momento. Parece entretanto que, no futuro, os ISFET seletivos a outros íons além do hidrogênio aparecerão no mercado.

23E SISTEMAS DE ELETRODOS SELETIVOS A MOLÉCULAS

Dois tipos de sistemas de eletrodos de membrana foram desenvolvidos e atuam seletivamente com relação a certos tipos de *moléculas*. Um deles é usado na determinação de gases dissolvidos, como dióxido de carbono e amônia. Outro, baseado em membranas biocatalíticas, permite a determinação de vários compostos orgânicos, tais como glicose e uréia.

23E-1 Sondas Sensíveis a Gás

Durante as três últimas décadas, vários dispositivos eletroquímicos sensíveis a gases tornaram-se disponíveis comercialmente. Na literatura dos fabricantes, esses dispositivos são geralmente chamados de "eletrodos" sensíveis a gases. Como pode ser visto na Figura 23-11, esses dispositivos não são, de fato, eletrodos mas sim células eletroquímicas feitas de um eletrodo íon específico e de outro eletrodo de referência imerso em uma solução interna que é retida por uma membrana fina permeável ao gás. Assim, *sondas sensíveis a gases* seria um nome mais adequado para esses sensores de gás.

Sondas sensíveis a gases são dispositivos acentuadamente seletivos e de alta sensibilidade para a determinação de gases dissolvidos ou de íons que podem ser convertidos para gases dissolvidos por ajuste de pH.

Projeto de uma Sonda de Membrana

A Figura 23-11 mostra detalhes de uma sonda sensível a gás para dióxido de carbono. O coração da sonda é uma membrana porosa, fina, facilmente substituível. Ela separa a solução do analito da solução interna que contém bicarbonato de sódio e cloreto de sódio. Um eletrodo de vidro sensível ao pH com uma membrana plana fixada em posição tal que um filme muito fino da solução interna fique entre ela e a membrana permeável ao gás. Um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata também está localizado na solução interna. É o pH do filme de líquido adjacente ao eletrodo de vidro que fornece uma medida do conteúdo de dióxido de carbono na solução do analito do outro lado da membrana.

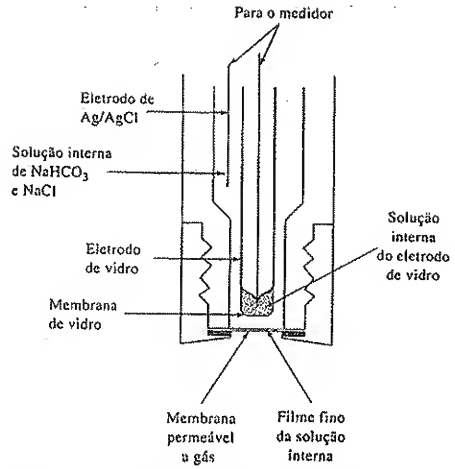


Figura 23-11 Esquema de uma sonda sensível a gás para dióxido de carbono.

Membranas Permeáveis a Gases

Dois tipos de materiais para membranas são encontrados, microporosos e homogêneos. Materiais microporosos são fabricados a partir de polímeros hidrofóbicos, como politetrafluoretileno ou polipropileno, que têm porosidade (volume vazio) de cerca de 70% e tamanho de poro menor que 1 μm. Devido às propriedades repelentes à água do filme, as moléculas de água e os íons do eletrólito são excluídos dos poros. Por outro lado, moléculas gasosas são livres para se moverem para dentro e para fora dos poros por *efusão* e assim atravessar essa barreira. Tipicamente, membranas microporosas têm cerca de 0,1 mm de espessura.

Filmes homogêneos, ao contrário, são substâncias sólidas poliméricas através das quais passa o gás que está sendo analisado, por dissolução na membrana, difusão e ocorrendo depois a dessolvatação na solução interna. Borracha de silicone é o material mais utilizado para sua construção. Filmes homogêneos são geralmente mais finos do que os microporosos (0,01 a 0,03 mm) de modo a acelerar a transferência do gás e a velocidade de resposta do sistema.

Mecanismo de Resposta

Quando uma solução contendo dióxido de carbono dissolvido é colocada em contato com a membrana microporosa apresentada na Figura 23-11, o gás se *efunde* através da membrana, como descrito pela reação

$$\underset{\text{solução externa}}{CO_2(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{poros da membrana}}{CO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{solução interna}}{CO_2(aq)}$$

Como os poros são numerosos e pequenos, o equilíbrio entre a solução externa e o filme fino da solução interna adjacente à membrana é rapidamente estabelecido (entre poucos segundos e alguns minutos). Na solução interna, um outro equilíbrio é estabelecido e faz com que o pH da superfície interna do filme mude. Isto é,

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

Um eletrodo de vidro imerso no filme da solução interna detecta então a variação de pH. A reação total para o processo é descrita por

$$\underset{\text{solução externa}}{CO_2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{solução interna}}{H^+ + HCO_3^-}$$

e pode-se escrever:

$$\frac{(a_{H^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{(a_{CO_2})_{ext}} = K$$

para espécies neutras, tais como CO_2, $a_{CO_2} = [CO_2]$. Assim,

$$\frac{(a_{H^+})_{int}(a_{HCO_3^-})_{int}}{[CO_2]_{ext}} = K$$

Se a concentração de HCO_3^- na solução interna for relativamente alta, de modo que a atividade não seja alterada significativamente pelo dióxido de carbono da amostra, então

$$\frac{(a_{H^+})_{int}}{[CO_2]_{ext}} = \frac{K}{(a_{HCO_3^-})_{int}} = K_g \qquad (23\text{-}18)$$

onde K_g é uma nova constante. Esta equação pode ser rearranjada para dar

$$(a_{H^+})_{int} = a_1 = K_g[CO_2]_{ext} \qquad (23\text{-}19)$$

onde a_1 é a atividade do íon hidrogênio interno.

A substituição dessa relação na Equação 23-13 dá o potencial do eletrodo de vidro em função da concentração de CO_2 na solução externa. Isto é,

$$\begin{aligned} E_{ind} &= L'' + 0{,}0592 \log K_g[CO_2]_{ext} \\ &= L' + 0{,}0592 \log [CO_2]_{ext} \end{aligned} \qquad (23\text{-}20)$$

onde $L'' = L' + 0{,}0592 \log K_g - E_{ref}$.

Assim, o potencial da célula que consiste de um eletrodo de referência interna e de um indicador é determinado pela concentração de CO_2 na solução externa. Observe que *nenhum eletrodo entra em contato direto* com o analito. Observe também que as únicas espécies que vão interferir com a medida são os gases dissolvidos que podem passar através da membrana e adicionalmente afetar o pH da solução interna.

Existe a possibilidade de se aumentar a seletividade de uma sonda sensível a gás empregando-se um eletrodo interno que seja sensível a algumas outras espécies além do íon hidrogênio, por exemplo, um eletrodo sensível a nitrato pode ser usado para a obtenção de uma célula que seria sensível a dióxido de nitrogênio. Neste caso, o equilíbrio seria

$$\underset{\text{solução externa}}{2NO_2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{solução interna}}{NO_2^- + NO_3^- + 2H^+}$$

Esse eletrodo permite a determinação de NO_2 na presença de gases como SO_2, CO_2 e NH_3, que também poderiam alterar o pH da solução interna.

A Tabela 23-5 lista sondas sensíveis a gás representativas e disponíveis comercialmente. Um sistema de células sensíveis a oxigênio que também está no mercado, entretanto, está baseado em medida voltamétrica e será discutido no Capítulo 25.

23E-2 Eletrodos de Membranas Biocatalíticas

Desde cerca de 1970, considerável esforço tem sido devotado à combinação da seletividade de reações catalisadas por enzimas e transdutores eletroquímicos na produção de *biossensores* altamente seletivos para a determinação de compostos de interesse biológico e bioquímico.[15] Nesses dispositivos, a amostra é colocada em contato com uma enzima imobilizada na qual o analito sofre uma reação catalítica para produzir espécies, como amônia, dióxido de carbono, íons hidrogênio ou peróxido de hidrogênio. A concentração desse produto, que é proporcional à concentração do analito, é então determinada pelo transdutor. Os transdutores mais comuns nesses dispositivos são eletrodos de membranas, sondas sensíveis a gases e dispositivos voltamétricos discutidos no Capítulo 25.

Biossensores baseados em eletrodos de membrana são atraentes sob vários pontos de vista. Primeiro, em princípio, moléculas orgânicas complexas podem ser determinadas com a conveniência, a velocidade e a facilidade que caracterizam as medidas íon-seletivas das espécies inorgânicas. Segundo, biocatalisadores permitem que as reações ocorram sob condições suaves, de temperatura e pH, e em concentrações mínimas de substrato. Terceiro, a combinação da seletividade da reação enzimática com a resposta do eletrodo conduz a procedimentos livres de outras interferências.

A principal limitação dos procedimentos enzimáticos é o alto custo das enzimas, particularmente quando usadas em medidas de rotina ou contínuas. Essa desvantagem levou ao uso de enzimas imobilizadas em que uma pequena quantidade de enzima pode ser usada na análise repetitiva de cen-

[15] Para revisões de biossensores, veja G. A. Rechnitz, *Science*, 1981, *214*, 287; G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1194A; G. A. Rechnitz, *J. Chem. Educ.*, 1983, *60*, 282. Para uma abordagem mais ampla sobre o assunto, veja *Biosensors: Fundamentals and Applications*, A. P. F. Turner, I. Karube, and G. S. Wilson, Eds. New York: Oxford University Press, 1987.

TABELA 23-5 Sondas Comerciais Sensíveis a Gases

Gás	Equilíbrio na Solução Interna	Eletrodo Sensível
NH_3	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	Vidro, pH
CO_2	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	Vidro, pH
HCN	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	Ag_2S, pCN
HF	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	LaF_3, pF
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$	Ag_2S, pS
SO_2	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$	Vidro, pH
NO_2	$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + NO_3^- + 2H^+$	Troca iônica imobilizada, pNO_3

tenas de amostras. Duas técnicas gerais são empregadas. Em uma, a amostra é passada através de um leito fixo de enzima imobilizada e segue para o detector. Na segunda, uma camada porosa de enzima imobilizada liga-se diretamente à superfície do eletrodo íon-seletivo, formando assim um *eletrodo enzimático*. Em tais dispositivos, o produto da reação alcança a membrana seletiva por difusão.

A imobilização de enzimas pode ser feita de vários modos, incluindo retenção física em um gel polimérico, adsorção física em um suporte inorgânico poroso como alumina, ligação covalente da enzima a uma superfície sólida como pérolas de vidro ou de um polímero, ou ainda copolimerização da enzima com um monômero adequado.

A Figura 23-12 mostra dois tipos de eletrodos enzimáticos que foram propostos para a determinação de nitrogênio uréico no sangue, um importante teste clínico de rotina. Na presença da enzima urease, a uréia é hidrolisada conforme a reação:

$$(NH_2)_2CO + 2H_2O + H^+ \rightarrow 2NH_4^+ + HCO_3^- \quad (23\text{-}21)$$
$$\Updownarrow$$
$$2NH_3 + 2H^+$$

O eletrodo da Figura 23-12a é um eletrodo iônico de vidro que responde ao *íon* amônio formado pela reação mostrada na parte superior da Equação 23-21. O eletrodo na Figura 23-12b é uma sonda de gás amônia que responde à amônia *molecular* em equilíbrio com o íon amônio. Infelizmente, ambos os eletrodos têm limitações. O eletrodo de vidro responde a todos os cátions monovalentes e os coeficientes de seletividade para NH_4^+, Na^+ e K^+ são tais que ocorre interferência na maioria dos meios de interesse biológico (como o sangue). A sonda de amônia gasosa tem um outro problema que é a incompatibilidade de pH entre a enzima e o sensor. A enzima requer pH em torno de 7 para a sua capacidade catalítica máxima mas a resposta máxima do sensor ocorre em valores de pH acima de 8 ou 9 (nos quais essencialmente, todo o NH_4^+ foi convertido em NH_3). Assim, a sensibilidade do eletrodo é limitada. Ambas as limitações são contornadas pelo uso de sistema de enzima em leito fixo, no qual a amostra com pH em torno de 7 é bombeada sobre a enzima. A solução resultante é então alcalinizada e a amônia liberada é determinada com uma sonda de amônia. Instrumentos

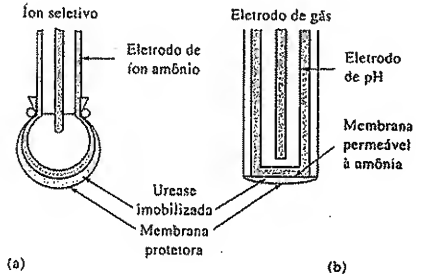


Figura 23-12 Eletrodos enzimáticos para medida de uréia *(reproduzido com permissão de D. N. Gray, M. H. Keyes, and B. Watson,* Anal. Chem., 1977, 49, *1069A. Copyright 1977 American Chemical Society)*

automatizados baseados nessa técnica estão no mercado há vários anos.

Até agora, apesar de esforços consideráveis, não está disponível no comércio nenhum eletrodo de enzima baseado em medidas de potencial, devido, em parte, a limitações como as citadas no parágrafo anterior. Entretanto, eletrodos enzimáticos baseados em medidas voltamétricas são oferecidos por fontes comerciais. Esses eletrodos serão discutidos brevemente no Capítulo 25.

23E-3 Sistemas Descartáveis de Eletrodos de pÍon de Multicamadas

Recentemente, células eletroquímicas descartáveis, baseadas em eletrodos de pÍon* tornaram-se disponíveis. Esses sistemas que foram projetados para determinações de rotina de vários íons em amostras clínicas estão descritos brevemente na Seção 33D-3 e ilustrados na Figura 33-18.

*N. de T. O sistema para medir concentração de H^+ é chamado de eletrodo de pH. Por analogia, o sistema para medir concentração de íons, denomina-se eletrodo de pÍon.

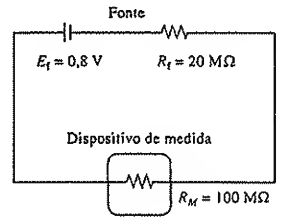
23F INSTRUMENTOS PARA MEDIDA DE POTENCIAIS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Uma primeira consideração no projeto de um instrumento para medida de potenciais de célula é que a sua resistência deve ser muito grande com relação à da célula. Senão, poderá haver um erro significativo devido à queda ôhmica na célula. Esse efeito é demonstrado no exemplo seguinte.

EXEMPLO 23-1

O potencial verdadeiro de um sistema de eletrodos de vidro/calomelano é 0,800 V e sua resistência interna é de 20 MΩ. Qual seria o erro relativo na medida do potencial se o dispositivo de medida tivesse resistência de 100 MΩ?

Neste caso, o circuito pode ser considerado como consistindo de uma fonte de potencial E_f e dois resistores em série, R_f, a resistência da fonte e R_M, a do dispositivo de medida. Assim,



Da lei de Ohm, podemos escrever:

$$E_f = IR_f + IR_M$$

onde I é a corrente neste circuito que consiste de uma célula e do dispositivo de medida. A corrente é, então, dada por

$$I = \frac{0,800\ \text{V}}{(20+100)\times 10^6\ \Omega} = 6,67\times 10^{-9}\ \text{A}$$

A queda de potencial através do dispositivo de medida (que é o potencial indicado pelo dispositivo, E_i) é IR_M. Então:,

$$E_i = 6,67\times 10^{-9}\times 100\%\times 10^6 = 0,667\ \text{V}$$

e

$$\text{erro relativo} = \frac{0,667-0,800}{0,800}\times 100\%$$
$$= \frac{-0,133}{0,800}\times 100\% = -17\%$$

Mostra-se facilmente que, para reduzir o erro relativo instrumental devido à queda ôhmica a 1%, a resistência do dispositivo de medida deve ser 100 vezes maior do que a resistência da célula; para um erro relativo de 0,1%, a resistência deve ser 1.000 vezes maior. Como a resistência elétrica das células que contêm eletrodos íons-seletivos pode ser de 100 MΩ ou maior, os dispositivos de medida de potencial a serem usados nesses eletrodos geralmente têm resistência interna de 10^{12} Ω ou mais.

É importante salientar que um erro no potencial, como mostrado no Exemplo 23-1 (–0,133 V), teria um enorme efeito na precisão de uma medida de concentração baseada neste potencial. Assim, como mostrado na página 545, uma incerteza de 0,001 V no potencial leva a um erro relativo em torno de 4% na determinação da concentração de íon hidrogênio de uma solução através da medida de potencial com eletrodo de vidro. Um erro do tamanho daquele encontrado no Exemplo 23-1 resultaria em uma incerteza na concentração de duas ordens de grandeza ou mais.

Dois tipos de instrumentos têm sido empregados em potenciometria – o potenciômetro e o voltímetro de leitura direta. Ambos são designados como *pHmetros* quando suas resistências internas são suficientemente altas para serem usados com eletrodos de membrana de vidro ou de outros materiais. Com o surgimento de muitos outros novos eletrodos íon-específicos, *medidores de íons ou pIonmetros* seria talvez um nome mais descritivo. Medidores modernos de íons são geralmente do tipo de leitura direta e, por isso, estes serão os únicos descritos aqui.

23F-1 Equipamentos de Leitura Direta

Numerosos pH metros de leitura direta estão disponíveis comercialmente. Geralmente, são dispositivos de estado sólido que empregam um transístor de efeito de campo ou um seguidor de voltagem como primeiro estágio de amplificação para se conseguir a alta resistência necessária. A Figura 23-13 fornece um esquema de um medidor de pÍon simples, operado por bateria que pode ser construído por aproximadamente $ 50 dólares (excluindo os eletrodos). Neste caso, a saída do eletrodo iônico é ligada a um transístor de efeito de campo de alta resistência. A saída do amplificador operacional é mostrada em um medidor com escala que se estende de –100 a 100 μA. Esses extremos correspondem ao intervalo de pH de 1 a 14.

23F-2 Equipamentos Comerciais

Um ampla variedade de medidores de íons são disponibilizados por vários fabricantes de equipamentos. Por exemplo, uma publicação de 1975[16] listou mais de cem modelos oferecidos por mais de 20 companhias. Embora a informação contida nesta publicação já seja antiga, ela fornece um quadro realista dos tipos e número de medidores de íons atualmente disponíveis para o cientista. São descritas quatro categorias de medidores com base em preço e disponibilidade. Estas incluem medidores utilitários portáteis, que geralmen-

[16] J. A. Hauber and C. R. Dayton, *Amer. Lab.*, 1975, 7 (4), 73.

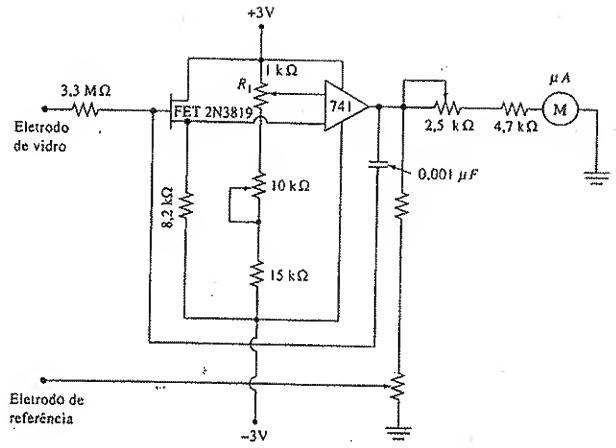


Figura 23-13 Um medidor de íons (píometro) simples, baseado em um transístor de efeito de campo e um amplificador operacional *(de D. Sievers,* J. Chem. Educ., *1981, 58, 281; com permissão)*

te operam com bateria e atualmente estão em uma faixa de preço entre 100 e 500 dólares. Geralmente, com os medidores utilitários pode-se obter leituras de até 0,1 unidades de pH ou ainda melhor. Medidores de uso geral são instrumentos que se conectam à rede elétrica e fornecem uma leitura de 0,05 unidades de pH ou melhor. Alguns instrumentos oferecem facilidades como leitura digital, compensação automática de temperatura expansões de escala de modo que o fundo de escala cobre 1,4 unidades em vez de 0 a 14 unidades, e escala de milivolts. Atualmente, os preços dos medidores de uso geral variam de 300 e 900 dólares. Equipamentos de *escala expandida* fornecem medidas de até 0,01 unidades de pH ou melhor e custam de 700 e 1.500 dólares. A maioria deles oferece fundos de escala de 0,5 a 2 unidades de pH (assim como faixas de 0 a 7 e de 0 a 14), leitura com quatro dígitos, botão de toque para controle, escala em milivolts e compensação automática de temperatura. Medidores para uso em *pesquisa* fornecem leituras até 0,001 unidades de pH ou melhor. Geralmente, possuem mostradores de cinco dígitos e custam de 1.500 a 2.200 dólares. Deve-se destacar que esses instrumentos apresentam capacidade de leitura que é muito melhor do que a sensibilidade da maioria dos eletrodos íons-seletivos.

23G MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS DIRETAS

A determinação de um íon ou molécula por medida potenciométrica direta é rápida e simples, necessitando somente uma comparação do potencial desenvolvido pelo eletrodo indicador na solução-teste com o seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções-padrão. Como a maioria dos eletrodos indicadores são seletivos, raramente são necessárias etapas de separação preliminares. Além disso, medidas potenciométricas diretas são rápidas e facilmente adaptáveis para monitoramento contínuo e automático de atividades de íons.

23G-1 A Convenção de Sinais e as Equações para Potenciometria Direta

A convenção de sinais para a potenciometria é consistente com a convenção descrita no Capítulo 22 para potenciais-padrão de eletrodos.[17] Nessa convenção, o eletrodo indicador é tratado como *cátodo* e o de referência como *ânodo*.[18] Para medidas potenciométricas diretas, o potencial de uma célula pode então ser expresso como uma soma do potencial do eletrodo indicador, do potencial do eletrodo de referência e do potencial de junção:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \qquad (23\text{-}22)$$

Nas Seções 23B e 23C descrevemos a resposta de vários tipos de eletrodos indicadores para atividades de analitos. Para o cátion X^{n+} a 25°C, a resposta do eletrodo segue a forma geral de Nernst

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0,0592}{n}\log\frac{1}{[a_X]} = L - \frac{0,0592}{n}\text{pX} \qquad (23\text{-}23)$$

onde L é uma constante e a_X é a atividade do cátion. Para eletrodos indicadores metálicos, L é usualmente o potencial do eletrodo-padrão (veja Equação 23-1). Para eletrodos de membrana, L é a soma de várias constantes, incluindo o potencial de assimetria dependente do tempo e de magnitude incerta (veja Equação 23-14).

A substituição da Equação 23-23 na Equação 23-22, após rearranjo, conduz a

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{E_{\text{célula}} - (E_j - E_{\text{ref}} + L)}{0,0592/n}$$

Os termos constantes entre parênteses podem ser combinados em uma nova constante K:

$$\text{pX} = -\log a_X = -\frac{E_{\text{célula}} - K}{0,0592/n} \qquad (23\text{-}24)$$

onde

$$K = E_j - E_{\text{ref}} + L \qquad (23\text{-}25)$$

Para um ânion A^{n-}, o sinal da Equação 23-24 fica invertido:

$$\text{pA} = \frac{E_{\text{célula}} - K}{0,0592/n} \qquad (23\text{-}26)$$

Todos os métodos potenciométricos diretos estão baseados nas Equações 23-24 ou 23-26. A diferença no sinal das duas equações tem uma conseqüência sutil mas importante no modo como os eletrodos íon-seletivos são conectados nos medidores de pH e nos medidores de íons. Quando as duas equações são resolvidas para $E_{\text{célula}}$, encontramos para cátions

$$E_{\text{célula}} = K - \frac{0,0592}{n}\text{pX} \qquad (23\text{-}27)$$

e para ânions

$$E_{\text{célula}} = K + \frac{0,0592}{n}\text{pA} \qquad (23\text{-}28)$$

A Equação 23-27 mostra que um aumento em pX resulta em uma *diminuição* em $E_{\text{célula}}$ com um eletrodo cátion-seletivo. Assim, quando um voltímetro de alta resistência é conectado à célula de modo usual, com o eletrodo indicador ligado ao terminal positivo, a leitura do medidor diminui conforme pX aumenta. Para eliminar esse problema, os fabricantes de equipamentos geralmente invertem os terminais de modo que os eletrodos sensíveis ao cátodo são ligados ao terminal *negativo* do dispositivo medidor de voltagem. Então, os valores das leituras aumentam com aumento de pX. Por outro lado, eletrodos sensíveis a ânions estão conectados ao terminal *positivo* do medidor de modo que o aumento em pA também provoque valores de leitura mais altos.

23G-2 Método de Calibração de Eletrodos

A constante K nas Equações 23-27 e 23-28 é constituída de várias constantes, uma das quais pelo menos, o potencial de junção, não pode ser calculado teoricamente nem medido diretamente. Assim, antes que estas equações possam ser usadas para a determinação de pX ou pA, K deve ser obtida *experimentalmente* com uma ou mais soluções-padrão do analito.

No método de calibração do eletrodo, K é determinada por medida de $E_{\text{célula}}$ para uma ou mais soluções-padrão conhecidas de pX ou pA. Considera-se, então, que K não muda quando a solução-padrão é substituída pelo analito. A calibração é usualmente realizada no momento em que é determinado pX ou pA do desconhecido. Com eletrodos de membrana, a recalibração pode ser necessária se as medidas se estendem por várias horas devido à lenta variação do potencial de assimetria.

O método de calibração direta do eletrodo oferece as vantagens de simplicidade, rapidez e aplicabilidade ao monitoramento contínuo de pX ou pA. Apresenta, entretanto, duas desvantagens importantes. Uma é que a precisão de uma medida obtida por esse procedimento está limitada pela incerteza inerente causada pelo potencial de junção, E_j. Infelizmente, essa incerteza nunca pode ser totalmente eliminada. A segunda desvantagem desse procedimento é que os resultados de uma análise são expressos em termos de atividade e não de concentração (para algumas aplicações, isto é uma vantagem e não desvantagem).

Erro Inerente no Procedimento de Calibração do Eletrodo

Uma séria desvantagem do método de calibração do eletrodo é a existência de uma incerteza inerente que resulta do fato de considerar K como constante na Equação 23-24 ou 23-26 entre a calibração e a determinação do analito. Raramente esta aproximação será verdadeira, porque a composição do eletrólito da amostra desconhecida será, quase que inevitavelmente, diferente da composição da solução usada para a calibração. Conseqüentemente, o potencial de junção E_j contido em K (Equação 23-25) irá variar ligeiramente, mesmo que seja usada uma ponte salina. Essa incerteza freqüentemente será da ordem de 1 mV ou mais. Infelizmente, devido à natureza da relação potencial/atividade, essa incerteza tem efeito amplificado sobre a exatidão inerente da análise. A magnitude da incerteza na concentração do analito pode ser estimada diferenciando-se a Equação 23-24 com relação a K enquanto $E_{\text{célula}}$ é mantido constante:

$$-\log_{10} e\frac{da_X}{a_X} = -0,434\frac{da_X}{a_X} = -\frac{dK}{0,0592/n}$$

$$\frac{da_X}{a_X} = \frac{ndK}{0,0256}$$

[17] De acordo com Bates, a convenção descrita aqui foi endossada por grupos de padronização dos Estados Unidos e da Grã-Bretanha, e também pela IUPAC. Veja R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, p. 831-832. New York: Wiley, 1978.

[18] De fato, a convenção de sinais para os potenciais de eletrodo descritos na Seção 22C-5 também designa o eletrodo indicador como cátodo estipulando que as semi-reações são sempre escritas como reduções. O eletrodo-padrão de hidrogênio, que neste caso é o eletrodo de referência, é então o ânodo.

Substituindo da_X e dK por incrementos finitos e multiplicando ambos os lados da equação por 100, obtemos:

$$\%\ \text{erro relativo} \approx \frac{\Delta a_X}{a_X} \times 100\% = 3{,}9 \times 10^3 n\Delta K\% \quad (23\text{-}29)$$

A grandeza $\Delta a_X/a_X$ é o erro relativo de a_X associado a uma incerteza absoluta ΔK em K. Se, por exemplo, ΔK for ±0,001 V, um erro relativo de cerca de $\pm 4n\%$ pode ser esperado. *É importante observar que essa incerteza é característica de todas as medidas envolvendo células que contêm uma ponte salina e que essa incerteza não pode ser eliminada mesmo nas medidas mais cuidadosas de potenciais de células nem com os mais precisos e sensíveis dispositivos de medida.* Tampouco parece possível vislumbrar o surgimento de um método que elimine completamente a incerteza em K, que é a fonte desse problema.

Atividade Versus Concentração

A resposta do eletrodo está relacionada à atividade e não à concentração do analito. Geralmente, entretanto, o cientista está interessado na concentração e a determinação dessa grandeza a partir de medidas potenciométricas requer dados de coeficientes de atividade. Na maioria dos casos, os coeficientes de atividade não estão disponíveis porque a força iônica da solução é desconhecida ou porque a equação de Debye-Hückel não se aplica. Infelizmente, considerar que atividade e concentração são idênticas pode levar a erros sérios, particularmente quando o analito for polivalente.

A diferença entre atividade e concentração é ilustrada na Figura 23-14 na qual a curva mais abaixo mostra a variação no potencial de um eletrodo de cálcio em função da concentração de cloreto de cálcio (observe que a escala da atividade ou da concentração é logarítmica). A não-linearidade da curva é devido ao aumento da força iônica – e conseqüente decréscimo no coeficiente de atividade do cálcio – conforme aumenta a concentração de eletrólito. Quando essas concentrações são convertidas em atividades, obtém-se a curva superior. Observe que a linha reta apresenta inclinação Nernstiana de 0,0296 (0,0592/2).

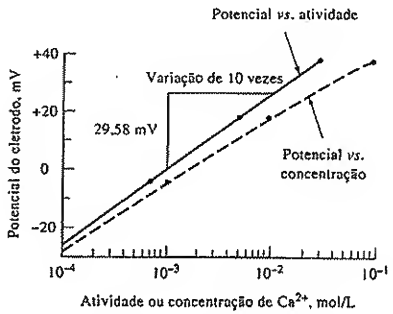


Figura 23-14 Resposta de um eletrodo de íon cálcio a variações na concentração e na atividade do íon cálcio em soluções preparadas com cloreto de cálcio puro. *(cortesia de Orion Research, In., Cambridge, MA)*

Os coeficientes de atividade para íons com carga unitária são menos afetados por variações na força iônica do que coeficientes para espécies com cargas múltiplas. Assim, o efeito mostrado na Figura 23-14 será menos pronunciado para eletrodos que respondem a H^+, Na^+ e a outros íons univalentes.

Em medidas potenciométricas de pH, o pH da solução-padrão tampão empregada para calibração é geralmente baseado na atividade de íons hidrogênio. Assim, o resultado para o íon hidrogênio também é dado em escala de atividade. Se a amostra-problema tiver força iônica alta, a *concentração* do íon hidrogênio vai diferir apreciavelmente da atividade medida.

23G-3 Curvas de Calibração para Medidas de Concentração

Um modo óbvio de corrigir medidas potenciométricas para obter resultados em termos de concentração é fazer uso de uma curva de calibração empírica, tal como a curva inferior mostrada na Figura 23-14. Entretanto, para que essa aproximação seja bem-sucedida, é essencial que a composição iônica dos padrões seja bastante próxima da composição do analito – uma condição difícil de ser obtida experimentalmente para amostras complexas.

Quando as concentrações de eletrólitos não são muito grandes, geralmente ajuda colocar em ambas as soluções, na amostra e nos padrões de calibração, um excesso de um eletrólito inerte. Sob essas circunstâncias, o efeito somado do eletrólito na amostra torna-se desprezível e a curva de calibração empírica fornece resultados em termos de concentração. Essa aproximação tem sido empregada em medidas de determinação potenciométrica de fluoreto em sistemas de suprimento público de água, com eletrodo de fluoreto de lantânio. Tanto a amostra como os padrões são diluídos em uma base 1:1 com a solução que contém cloreto de sódio, um tampão de citrato e um tampão de acetato (essa mistura que fixa tanto a força iônica como o pH é vendida com o nome de Total Ionic Strengh Adjusting Buffer – TISAB, tampão de ajuste da força iônica total); o diluente é suficientemente concentrado para que a amostra e o padrão não difiram significantemente em termos de força iônica. O procedimento permite uma rápida medida do íon fluoreto na faixa de 1 ppm, com precisão relativa de cerca de 5%.

Curvas de calibração também são úteis com eletrodos que não respondem linearmente a pA.

23G-4 Método de Adição de Padrão

O método de adição de padrão, descrito na Seção 1E-2 é igualmente aplicável a determinações potenciométricas. Neste caso, o potencial do sistema de eletrodo é medido antes e depois da adição de um pequeno volume (ou volumes) de um padrão a um volume conhecido da amostra. Considera-se que essa adição não altera de modo significativo a força iônica e nem o coeficiente de atividade γ_X do analito. Considera-se ainda que o padrão adicionado não altera significativamente o potencial de junção.

O método de adição de padrão tem sido aplicado na determinação de cloreto e fluoreto em amostras de materiais fosforescentes comerciais.[19] Nesta aplicação, eletrodos indicadores de estado sólido para cloreto e fluoreto são usados em conjunção com um eletrodo de referência; o padrão adicionado contém quantidades conhecidas dos dois ânions. O desvio-padrão relativo encontrado para medidas de amostras repetidas foi de 0,7% para fluoreto e 0,4% para cloreto. Quando o método de adição de padrão não foi usado, os erros relativos para as análises variaram no intervalo de 1 a 2%.

23G-5 Medidas Potenciométricas de pH com Eletrodo de Vidro[20]

O eletrodo de vidro é inquestionavelmente o mais importante eletrodo indicador para íon hidrogênio. É conveniente para o uso e está sujeito a poucas interferências que afetam outros eletrodos sensíveis ao pH. Os eletrodos de vidro estão disponíveis a custos relativamente baixos e em muitas formas e tamanhos. Uma variedade comum está ilustrada na Figura 23-3. O eletrodo de referência é usualmente um eletrodo de prata/cloreto de prata.

O eletrodo de vidro é uma ferramenta muito versátil para medidas de pH sob muitas condições. O eletrodo pode ser usado sem interferência em soluções contendo oxidantes e redutores fortes, gases e proteínas (um eletrodo de referência de calomelano é normalmente usado em vez do eletrodo de prata/cloreto de prata porque os íons prata reagem com proteínas); o pH de fluidos viscosos ou mesmo semi-sólidos também pode ser determinado. Estão disponíveis eletrodos para aplicações especiais, os quais incluem os pequenos eletrodos para medida de pH em uma gota (ou menos) de solução ou em uma cavidade de dente, microeletrodos que permitem a medida de pH dentro de uma célula viva, sistemas para inserção em correntes de fluidos para monitoramento contínuo de pH, um pequeno eletrodo de vidro que pode ser engolido para indicar a acidez do conteúdo do estômago (o eletrodo de referência é mantido na boca) e eletrodos combinados que contêm tanto o indicador como o de referência em uma única sonda.

Resumo dos Erros que Afetam as Medidas de pH Feitas com Eletrodo de Vidro

A ubiqüidade do pHmetro e a aplicabilidade geral do eletrodo de vidro tende a levar o químico a acreditar que qualquer medida obtida com esses instrumentos é certamente correta. É bom se precaver contra esse falso sentimento de segurança pois o sistema de eletrodo tem limitações claras. Elas foram discutidas ao longo das seções e incluem:

1. **O erro alcalino.** Eletrodos de vidro modernos tornam-se um pouco mais sensíveis a íons de metais alcalinos em valores de pH maiores que 11 ou 12.
2. **O erro ácido.** Em valores de pH menor que 0,5, os valores obtidos com eletrodo de vidro tendem a ser um pouco mais altos.
3. **A desidratação.** A desidratação do eletrodo pode causar instabilidade no seu desempenho e erros.
4. **Erros em soluções de baixa força iônica.** Verificou-se que erros significantes (da ordem de 1 ou 2 unidades de pH) podem ocorrer quando o pH de amostras com força iônica baixa, como amostras de rios e lagos, são medidas com sistemas de eletrodos de vidro/calomelano[21]. Mostrou-se que a principal fonte desses erros são potenciais de junção não-reprodutíveis, que aparentemente acontecem pelo entupimento parcial do tampão de vidro sinterizado ou fibra porosa que é usado para restringir o fluxo de líquido da ponte salina para a solução do analito. Para resolver esse problema, foram projetados vários tipos de junções de difusão livre (em inglês, FDJ – *free diffusion junctions*) e um deles já é produzido comercialmente. Neste último, uma solução de eletrólito é aplicada com uma seringa através de um tubo capilar, cuja ponta está em contato com a solução da amostra (ver Figura 23-15). Antes de cada medida, 6 µL do eletrólito é aplicado de modo que uma porção renovada do eletrólito entre em contato com a solução do analito.
5. **Variação no potencial de junção.** Deve-se enfatizar que a variação no potencial de junção entre o padrão e a amostra leva a uma incerteza fundamental na medida de pH para a qual uma correção não pode ser aplicada. Valores absolutos mais confiáveis do que 0,01 unidades de pH geralmente não são obtidos. Mesmo confiabilidade de 0,03 unidades de pH requer considerável cuidado. Por outro lado, freqüentemente é possível detectar *diferenças* de pH entre soluções similares ou *variações* de pH em uma única solução tão pequenas quanto 0,001 unidade. Por essa razão, muitos pHmetros são projetados para permitir leituras de menos do que 0,01 unidades de pH.
6. **Erro no pH da solução-padrão tampão.** Quaisquer imprecisões na preparação do tampão usado na calibração ou variações na sua composição durante o armazenamento proporcionará a propagação de erros nas medidas de pH. Uma causa comum de deterioração é a ação de bactérias sobre componentes orgânicos dos tampões.

Definição Operacional de pH

A utilidade do pH como uma medida da acidez ou alcalinidade de meios aquosos, a ampla disponibilidade de eletrodos de vidro comerciais e a relativamente recente proliferação de pHmetros de estado sólido baratos fizeram da técnica de medida potenciométrica de pH uma das técnicas analíticas mais comuns em toda a ciência. Assim, é extrema-

[19] L. G. Bruton, *Anal. Chem.*, 1971, *43*, 579.

[20] Para uma discussão detalhada sobre medidas potenciométricas de pH, veja R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd ed. New York: Wiley, 1973.

[21] Veja W. Davison and C. Woof, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 2567; T. R. Harbinson and W. Davison, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 2450; A. Kopelove, S. Franklin, and G. M. Miller, *Amer. Lab.*, 1989, (6), 40.

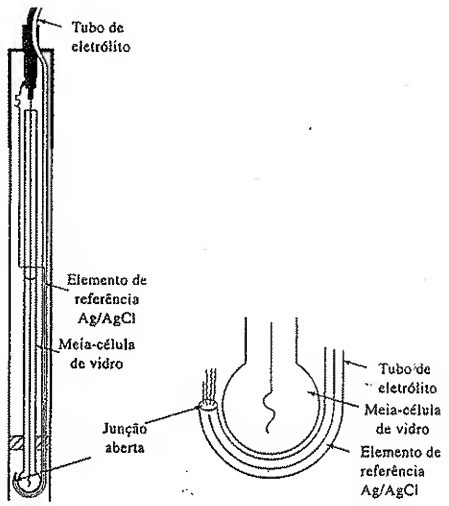


Figura 23-15 Sistema de eletrodo de pH combinado com uma junção de difusão livre *(Cortesia de Hach Company, Loveland, CO; com permissão.)*

mente importante que o pH seja definido de modo que seja facilmente reproduzido no tempo e nos vários laboratórios pelo mundo afora. Para atender a esse requisito, é necessário definir pH em termos operacionais – isto é, pelo modo no qual a medida é feita. Somente então o pH medido por um profissional será o mesmo que o medido por outro.

A definição operacional de pH endossada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), por organizações similares de outros países e pela IUPAC está baseada na calibração direta do medidor com tampões-padrão cuidadosamente prescritos seguido de determinação potenciométrica de pH de soluções desconhecidas.

Considere, por exemplo, o sistema de vidro/calomelano na Figura 23-3. Quando esses eletrodos estão imersos em um tampão-padrão a 25°C, a Equação 23-24 se aplica e podemos escrever:

$$pH_S = -\frac{E_S - K}{0{,}0592}$$

onde E_S é o potencial da célula quando os eletrodos estão imersos na solução tampão padrão. Analogamente, se o potencial da célula for E_D quando os eletrodos estão imersos em uma solução de pH desconhecido também a 25°C, temos:

$$pH_D = -\frac{E_D - K}{0{,}0592}$$

Subtraindo a primeira equação da segunda e resolvendo-a para pH_D, encontramos

$$pH_D = pH_S - \frac{E_D - E_S}{0{,}0592} \qquad (23\text{-}30)$$

A Equação 23-30 é conhecida mundialmente como a *definição operacional do* pH.[22]

Profissionais do National Institute of Standards and Technology e de outros lugares têm usado células sem junções líquidas para estudar extensivamente soluções-tampão que sejam padrões primários. Algumas das propriedades desses tampões estão apresentadas na Tabela 23-6 e discutidas em detalhes em outros textos.[23] Para uso geral, os tampões podem ser preparados com reagentes de laboratório relativamente baratos. Para trabalhos mais cuidadosos, tampões certificados podem ser comprados do NIST.

23H TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

O potencial de um eletrodo indicador adequado é convenientemente empregado para encontrar o ponto de equivalência de uma titulação (*uma titulação potenciométrica*).[24] Uma titulação potenciométrica fornece informação diferente daquela obtida pela medida potenciométrica direta. Por exemplo, a medida direta de soluções de ácido acético 0,100 M e de ácido clorídrico 0,100 M com um eletrodo sensível ao pH leva a valores de pH muito diferentes porque o primeiro ácido sofre dissociação parcial. Por outro lado, titulações potenciométricas de volumes iguais dos dois ácidos requerem a mesma quantidade de base-padrão para a neutralização.

O ponto final potenciométrico é largamente aplicado e fornece dados inerentemente mais acurados que os métodos correspondentes que usam indicadores. É particularmente útil para a titulação de soluções túrbidas ou coloridas e para a detecção da presença de espécies inesperadas em uma solução. Infelizmente, leva-se mais tempo do que em uma titulação que usa indicador, a menos que seja usado um titulador automático. Não discutiremos detalhes das técnicas de titulação potenciométrica aqui porque a maioria dos textos elementares de analítica trata apropriadamente deste assunto[25].

[22] A Equação 23-30 aplica-se somente a soluções a 25°C. Uma equação mais geral é

$$pH_D = pH_S - \frac{(E_D - E_S)F}{2{,}303RT} = pH_S - \frac{(E_D - E_S)}{1{,}984 \times 10^{-4}T}$$

onde T é a temperatura da amostra e do tampão-padrão e pH_S é o pH do padrão à temperatura T.

[23] R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., Chapter 4, New York: Wiley. 1973.

[24] Para uma monografia sobre este método, veja E. P. Sergeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations.* New York: Wiley, 1984

[25] Por exemplo, veja D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed., Chapter 19, Philadelphia: Saunders College Publishing, 1996.

TABELA 23-6 Características de soluções de padrão primário de pH segundo o NIST, de 0°C a 60°C[a]

Temperatura, °C	Tartarato de KH Sol. sat. (25°C)	Citrato[b] de KH_2 0,05 *m*	KHftalato 0,05 *m*	KH_2PO_4 0,025 *m* / Na_2HPO_4 0,025 *m*	KH_2PO_4 0,008695 *m* / Na_2HPO_4 0,03043 *m*	$Na_4B_4O_7$ 0,01 *m*	$NaHCO_3$ 0,025 *m* / Na_2CO_3 0,025 *m*
0	–	3,863	4,003	6,984	7,534	9,464	10,317
5	–	3,840	3,999	6,951	7,500	9,395	10,245
10	–	3,820	3,998	6,923	7,472	9,332	10,179
15	–	3,802	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118
20	–	3,788	4,002	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,008	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,015	6,853	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,024	6,844	7,389	9,102	9,925
40	3,547	3,753	4,035	6,838	7,380	9,068	9,889
45	3,547	3,750	4,047	6,834	7,373	9,038	9,856
50	3,549	3,749	4,060	6,833	7,367	9,011	9,828
55	3,554	–	4,075	6,834	–	8,985	–
60	3,560	–	4,091	6,836	–	8,962	–
Capacidade tamponante[c] (mol/unidade de pH)	0,027	0,034	0,016	0,029	0,016	0,020	0,029
ΔpH1/2 para diluição 1:1[d]	0,049	0,024	0,052	0,080	0,07	0,01	0,079

[a] Adaptado de R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., p. 73, New York: Wiley, 1973.
[b] *m* = molalidade (mol de soluto/kg de H_2O)
[c] A capacidade tamponante é o número de mols de um ácido ou base forte, monoprótico que faz 1,0 L mudar o pH de 1,0.
[d] Variação no pH que ocorre quando um volume de tampão é diluído com o mesmo volume de H_2O.

23I QUESTÕES E PROBLEMAS

23-1 Liste as vantagens e desvantagens de uma titulação potenciométrica com relação às titulações com indicadores visuais.

23-2 Qual é a fonte do erro alcalino em medidas de pH com um eletrodo de vidro?

23-3 Compare os coeficientes de temperatura médios no intervalo de 15°C a 35°C para os cinco eletrodos de referência listados na Tabela 23-1.

23-4 O que ocorre quando a ponta sensível ao pH de um eletrodo de vidro recém-construído é imerso em água?

23-5 Diferencie entre um eletrodo do segundo tipo e um eletrodo do terceiro tipo.

23-6 Uma solução de metilamina é titulada com HCl usando um sistema de eletrodo de vidro/calomelano. Mostre como K_{lim} pode ser obtido a partir do pH no ponto de metade da neutralização.

23-7 Qual é a fonte de:
(a) potencial limite em um eletrodo de membrana?
(b) potencial de junção em um sistema de eletrodo de vidro/calomelano?
(c) potencial de eletrodo de membrana cristalina usado para determinar a concentração de F^-?

23-8 Calcule o potencial teórico das seguintes células (em cada caso, considere que as atividades são aproximadamente iguais às concentrações molares e que a temperatura é de 25°C):
(a) ECS ‖ Fe^{3+}(0,0150 M),Fe^{2+}(0,0222 M) | Pt
(b) ECS ‖ Zn^{2+}(0,00165 M) | Zn
(c) Referência Ag/AgCl saturado ‖ Ti^{3+}(0,0110 M),Ti^{2+}(0,0350 M) | Pt
(d) Referência Ag/AgCl saturado ‖ I_3^-(0,00562 M),I^-(0,00313 M) | Pt

23-9 (a) Calcule o potencial-padrão para a reação

$$CuBr(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Br^-$$

Para CuBr, $K_{ps} = 5,2 \times 10^{-9}$.

(b) Forneça uma representação esquemática de uma célula com eletrodo indicador de cobre como ânodo e um eletrodo de calomelano saturado como cátodo que poderia ser usada para a determinação de Br^-.

(c) Deduza uma equação que relacione o potencial medido da célula em (b) com pBr (considere que o potencial de junção é zero).

(d) Calcule o pBr de uma solução contendo brometo que seja saturada com CuBr e contida na célula descrita em (b) se o potencial resultante for de –0,071 V.

23-10 (a) Calcule o potencial-padrão para a reação

$$Ag_3AsO_4(s) + 3e^- \rightleftharpoons 3Ag(s) + AsO_4^{3-}$$

Para Ag_3AsO_4, $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-22}$.

(b) Faça uma representação esquemática de uma célula com eletrodo indicador de prata como cátodo e eletrodo de calomelano saturado como ânodo que poderia ser usada para a determinação de AsO_4^{3-}.

(c) Deduza uma equação que relacione o potencial medido na célula em (b) com $pAsO_4$ (considere que o potencial de junção é zero).

(d) Calcule o $pAsO_4$ de uma solução saturada com Ag_3AsO_4 e contida na célula descrita em (b) se o potencial resultante for 0,312 V.

23-11 A seguinte célula foi usada para a determinação de $pCrO_4$:

$$Ag \mid Ag_2CrO_4(\text{sol. sat.}), CrO_4^{2-}(x\text{M}) \parallel \text{ECS}$$

Calcule $pCrO_4$ se o potencial da célula for –0,402 V.

23-12 A seguinte célula foi empregada para determinar pSO_4 de uma solução

$$Hg \mid Hg_2SO_4(\text{sol. sat.}), SO_4^{2-}(x\text{M}) \parallel \text{ECS}$$

Calcule o pSO_4 se o potencial fosse –0,577 V.

23-13 A constante de formação do complexo de acetato de mercúrio(II) é

$$Hg^{2+} + 2OAc^- \rightleftharpoons Hg(OAc)(aq) \qquad K_f = 2,7 \times 10^8$$

Calcule o potencial-padrão para a semi-reação

$$Hg(OAc)_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OAc^-$$

23-14 O potencial do eletrodo-padrão para a redução do complexo de Cu(II) com EDTA é dado por

$$CuY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) + Y^{4-} \qquad E^0 = -0,22 \text{ V}$$

Calcule a constante de formação para a reação

$$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CuY^{2-}$$

23-15 Calcule o potencial da célula (desprezando o potencial de junção)

$$Hg \mid HgY^{2-}(2,61 \times 10^{-4}), Y^{4-}(x\text{M}) \parallel \text{ECS}$$

onde Y^{4-} é o ânion EDTA e a concentração de Y^{4-} é (a) $1,21 \times 10^{-1}$ M, (b) $1,21 \times 10^{-3}$ M e (c) $1,21 \times 10^{-5}$ M.

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{4-} \qquad E^0 = 0,21 \text{ V}$$

23-16 Verificou-se que a seguinte célula tem potencial de 0,124 V:

$$\text{ECS} \parallel Cu^{2+}(3,25 \times 10^{-3}\text{ M}) \mid \text{eletrodo de membrana para } Cu^{2+}$$

Quando a solução com atividade de cobre conhecida foi substituída por uma solução desconhecida, o potencial medido foi de 0,105 V. Qual é o pCu desta solução desconhecida? Despreze o potencial de junção.

23-17 Verificou-se que a seguinte célula tem potencial de 1,020 V:

$$Cd \mid CdX_2(\text{sol. sat.}), X^-(0,0200\text{ M}) \parallel \text{ECS}$$

Calcule o produto de solubilidade de CdX_2, desprezando o potencial de junção.

23-18 Verificou-se que a seguinte célula tem potencial de 0,515 V:

$$Pt, H_2(1,00\text{ atm}) \mid HA(0,200\text{ M}), NaA(0,300\text{ M}) \parallel \text{ECS}$$

Calcule a constante de dissociação de HA, desprezando o potencial de junção.

23-19 Uma alíquota de 40,00 mL de HNO_2 0,0500 M é diluída para 75,00 mL e titulada com Ce^{4+} 0,0800 M. Considere que a concentração do íon hidrogênio é de 1,00 M durante a titulação (use 1,44 V para o potencial formal do sistema de cério).

(a) Calcule o potencial do cátodo indicador com relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado após diluição de 10,0; 25,00; 40,00; 49,00; 49,9; 50,1; 51,00; 55,00 e 60,00 mL de cério(IV).

(b) Trace a curva de titulação para estes dados.

23-20 Verificou-se que um sistema de eletrodos vidro/calomelano desenvolve potencial de –0,0412 V quando usado com tampão de pH 6,00; com uma solução desconhecida, o potencial observado foi de –0,2004 V.

(a) Calcule o pH e $[H^+]$ da solução desconhecida.

(b) Considere que K na Equação 23-24 tem incerteza de ±0,001 V em conseqüência de uma diferença no potencial de junção entre a padronização e a medida. Qual intervalo de $[H^+]$ está associado a esta incerteza?

(c) Qual o erro relativo na $[H^+]$ associado com a incerteza em E_j?

23-21 Verificou-se que a seguinte célula tem potencial de 0,2714 V:

$$\text{ECS} \parallel Mg^{2+}(a = 3,32 \times 10^{-3}\text{ M}) \mid \text{eletrodo de membrana para } Mg^{2+}$$

(a) Quando a solução com atividade conhecida de magnésio foi substituída por uma solução desconhecida, o potencial encontrado foi de 0,1901 V. Qual o pMg desta solução desconhecida?

(b) Considerando incerteza de ±0,002 V no potencial de junção, qual o intervalo de atividades de Mg^{2+} dentro do qual poderia ser esperado se encontrar o valor verdadeiro?

(c) Qual o erro relativo na $[Mg^{2+}]$ associado com a incerteza em E_j?

23-22 Uma amostra de 0,400 g de pasta de dente foi fervida com 50 mL de solução contendo um tampão de citrato e NaCl para extrair o íon fluoreto. Após resfriamento, a solução foi diluída para exatamente 100 mL. O potencial de um sistema íon-seletivo/calomelano em uma alíquota de 25,00 mL da amostra foi de –0,1823 V. A adição de 5,0 mL de solução contendo 0,00107 mg de F^-/mL causou variação de –0,2446 V no potencial. Calcule a porcentagem em massa de F^- na amostra.

Capítulo

24

Coulometria

Três métodos eletroanalíticos estão baseados na oxidação ou redução eletrolítica de um analito por um período suficiente para assegurar sua conversão quantitativa ao novo estado de oxidação. Estes métodos são: ***coulometria de potencial constante, coulometria de corrente constante*** *e* ***eletrogravimetria****. Nos métodos eletrogravimétricos, o produto da eletrólise é pesado conforme se deposita em um dos eletrodos. Nos dois procedimentos coulométricos, por outro lado, a quantidade de eletricidade necessária para completar a eletrólise serve como medida da quantidade de analito presente.*

Os três métodos geralmente têm seletividade e velocidade moderadas. Em muitos casos, eles estão entre os métodos mais precisos e exatos disponíveis para o químico, sendo comum incertezas de alguns décimos de porcentagem relativa. Finalmente, ao contrário de todos os outros métodos discutidos neste texto, estes não requerem calibração contra padrões; isto é, a função que relaciona a grandeza medida e a massa de analito pode ser deduzida da teoria.

Uma descrição dos métodos eletrogravimétricos é encontrada em muitos livros-texto elementares.[1] *Por esse motivo, apenas os dois métodos coulométricos serão considerados neste capítulo.*

24A RELAÇÃO CORRENTE-VOLTAGEM DURANTE UMA ELETRÓLISE

Uma eletrólise pode ser realizada de três modos: (1) com o potencial da célula mantido constante, (2) com a corrente de eletrólise constante ou (3) com o potencial do eletrodo de trabalho constante. É bom considerar as conseqüências desses três modos de operação. Para os três, o comportamento da célula é governado por uma equação similar à Equação 22-20.

$$E_{apl} = E_c - E_a + (\eta_{ccon} + \eta_{ccin}) + (\eta_{acon} + \eta_{acin}) - IR \quad (24\text{-}1)$$

onde E_{apl} é o potencial aplicado por uma fonte externa, E_c e E_a são os potenciais reversíveis ou termodinâmicos associados respectivamente ao cátodo e ao ânodo; seus valores podem, certamente, ser calculados a partir de potenciais-padrão por meio da equação de Nernst. Os termos η_{ccon} e η_{ccin} são sobrevoltagens devido à polarização por concentração e à polarização cinética no cátodo; η_{acon} e η_{acin} são as sobrevoltagens anódicas correspondentes (veja Seção 22E-2). É importante observar que as quatro sobrevoltagens *sempre levam um sinal negativo* porque são potenciais que devem ser excedidos para que a carga passe através da célula.[2] Dos sete termos potenciais do lado direito da Equação 24-1, apenas E_c e E_a são obtidos a partir de cálculos teóricos. Os demais só podem ser estimados empiricamente.

[1] Por exemplo, veja D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed., Chapter 20. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1995.

[2] Durante este capítulo, os potenciais de junção serão desprezados porque são suficientemente pequenos para não afetarem essa discussão.

24A-1 Operação de uma Célula a Potencial Aplicado Fixo

O modo mais simples de realizar uma eletrólise analítica é manter o potencial aplicado na célula em um valor mais ou menos constante. Usualmente, entretanto, esse procedimento tem limitações claras, que podem ser compreendidas considerando-se a relação corrente-voltagem em uma célula eletrolítica típica. Por exemplo, considere uma célula para determinação de cobre(II), que consiste de dois eletrodos de platina, cada um deles com área superficial de 150 cm^2, imersos em 200 mL de uma solução 0,0220 M com relação ao íon cobre(II) e 1,00 M com relação ao íon hidrogênio. A resistência da célula é de 0,50 Ω. Com a aplicação de uma diferença de potencial adequada entre os dois eletrodos, o cobre é depositado sobre o cátodo e o oxigênio é liberado com pressão parcial de 1,00 atm no ânodo. A reação total da célula é:

$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+$$

Potencial Termodinâmico Inicial

Dados de potencial-padrão para as duas semi-reações na célula em questão são:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^0 = 0{,}34\ V$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O \qquad E^0 = 1{,}23\ V$$

Usando o método mostrado no Exemplo 22-6, pode-se demonstrar que o potencial termodinâmico dessa célula é de –0,94 V. Assim, nenhuma corrente seria esperada em potenciais menos negativos; em potenciais maiores, seria observado um aumento linear na corrente, na ausência de polarização cinética ou de concentração.

Cálculo do Potencial Necessário

Para a célula em questão, ocorre polarização cinética somente no ânodo quando oxigênio é liberado; a reação catódica é rápida e reversível. Isto é, η_{ccin} na Equação 24-1 é zero. Além disso, a polarização por concentração no ânodo é desprezível sempre porque o reagente anódico (água) está presente em excesso quando comparado com as variações de concentração causadas pela eletrólise; ou seja, a camada superficial nunca terá falta de reagente e η_{acon} na Equação 24-1 também será desprezível. Finalmente, mostra-se facilmente por substituições adequadas na equação de Nernst que o aumento na concentração do íon hidrogênio devido à reação anódica resulta em uma variação desprezível no potencial do eletrodo (< 0,01 V); isto é, o potencial termodinâmico do ânodo permanecerá constante durante a eletrólise. Assim, neste exemplo, a Equação 24-1 se reduz a

$$E_{apl} = E_c - E_a + \eta_{ccon} + \eta_{acin} - IR \quad (24\text{-}2)$$

Queremos que, inicialmente, a célula opere com uma corrente de 1,5 A, o que corresponde a uma densidade de corrente de 0,010 A/cm^2. Em uma tabela da literatura[3], encontra-se que η_{acin}, a sobrevoltagem do oxigênio, será de cerca de –0,85 V. E ainda, a polarização por concentração será desprezível no início porque a concentração de íons cobre é alta inicialmente. A Equação 24-2 torna-se, então:

$$E_{apl} = 0{,}29 - 1{,}23 + 0 + (-0{,}85) - 1{,}5 \times 0{,}5$$
$$= -2{,}54\ V$$

Assim, em uma estimativa grosseira, o potencial necessário para produzir corrente inicial de 1,5 A é de –2,5 V.

Variações na Corrente Durante a Eletrólise a Potencial Aplicado Constante

É bom considerar as variações na corrente na célula em questão, quando o potencial é mantido constante em –2,5 V durante a eletrólise. Nesse caso, seria de esperar que a corrente diminuísse com o tempo devido à diminuição de íons cobre na solução, bem como um aumento na polarização por concentração catódica. De fato, com o início da polarização por concentração, a diminuição de corrente torna-se exponencial com o tempo. Isto é,

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

onde I_t é a corrente t minutos após o início da polarização e I_0 é a corrente inicial. Lingane[4] mostrou que valores para a constante k podem ser calculados a partir da relação

$$k = \frac{25{,}8DA}{V\delta}$$

onde D é o coeficiente de difusão em cm^2/s, ou a velocidade com que o reagente difunde por unidade de gradiente de concentração. A grandeza A é a área superficial do eletrodo em cm^2, V é o volume da solução em cm^3 e δ é a espessura da camada superficial na qual existe o gradiente de concentração. Valores típicos para D e δ são 10^{-5} cm^2/s e 2×10^{-3} cm (a constante 25,8 inclui o fator 60 para converter de D para cm^2/min, deixando k compatível com as unidades de t na equação de I_t).

Quando o potencial inicial aplicado é –2,5 V, verifica-se que a polarização por concentração, assim como um decréscimo exponencial na corrente, ocorre essencialmente logo após a aplicação do potencial. A Figura 24-1a descreve esse comportamento; a curva mostrada foi deduzida para a célula em questão com a ajuda das duas equações anteriores. Depois de 30 minutos, a corrente diminuiu do valor inicial de 1,5 A para 0,08 A, quando, aproximadamente, 96% do cobre foi depositado.

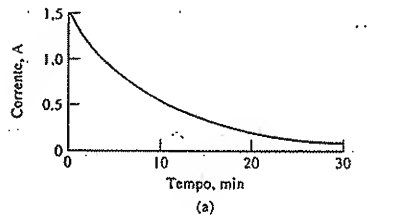
[3] *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., p. 5-184. New York: McGraw-Hill, 1963.

[4] Veja J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., p. 223-229. New York: Interscience, 1958.

Variações de Potencial Durante uma Eletrólise a Potencial Aplicado Constante

É instrutivo considerar as variações nos vários potenciais na Equação 24-2 conforme a eletrólise em questão prossegue. A Figura 24-1b descreve estas variações.

Como mencionado anteriormente, o potencial termodinâmico do ânodo permanece substancialmente inalterado durante a eletrólise devido ao excesso de reagente (água) e à pequena variação na concentração do produto da reação (H^+). O potencial reversível do cátodo E_c, por outro lado, torna-se menor (mais negativo) à medida que a concentração de cobre diminui. A curva para E_c na Figura 24-1b foi obtida substituindo a concentração calculada de cobre depois de vários períodos de eletrólise na equação de Nernst.



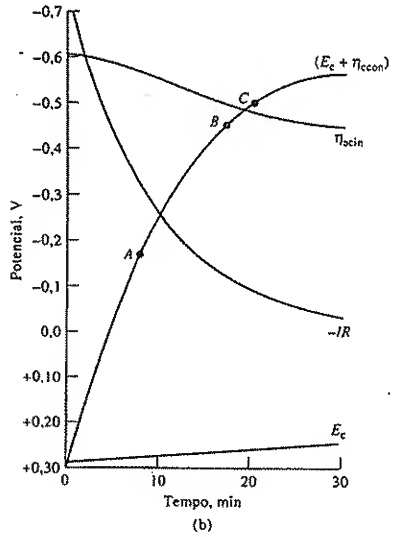


Figura 24-1 Variações (a) na corrente e (b) nos potenciais durante a deposição eletrolítica de Cu^{2+}. Os pontos *A* e *B* são potenciais nos quais Pb e Cd começariam a co-depositar se estivessem presentes. O ponto *C* é o potencial no qual H_2 deve começar a se formar no cátodo. Qualquer um desses processos poderia distorcer a curva *ABC*.

Observe que o deslocamento negativo no potencial é aproximadamente linear com o tempo em um intervalo considerável.

A queda ôhmica (*IR*) mostrada na Figura 24-1b acompanha as variações de corrente mostradas na Figura 24-1a. O sinal negativo é empregado para que haja consistência com a Equação 24-2.

Como mostrado na curva superior da Figura 24-1b, a sobrevoltagem do oxigênio η_{iacin} torna-se menos negativa à medida que a corrente, e portanto a densidade da corrente, cai. Os dados para essa curva foram obtidos de coleções completas de dados que são encontradas na referência da nota de rodapé 3.

A característica mais significante da Figura 24-1b é a curva representativa da variação no *potencial total do cátodo* $(E_c + \eta_{iccin})$ como uma função do tempo. É evidente que conforme *IR* e η_{iacin} tornam-se menos negativos, um ou mais dos outros potenciais na Equação 24-2 *devem se tornar mais negativos*. Devido ao excesso de reagente e de produto no ânodo, seu potencial permanece substancialmente constante. Assim, os *únicos* potenciais que podem variar são aqueles associados ao cátodo, como pode ser observado na comparação das curvas indicadas com E_c e $(E_c + \eta_{iccon})$; é evidente que essa variação negativa é conseqüência de um aumento na polarização por concentração (η_{iccon} torna-se mais negativo). Isto é, mesmo sob agitação vigorosa, íons cobre não são trazidos para a superfície do eletrodo em uma velocidade suficiente para impedir a polarização. O resultado é um rápido decréscimo em *IR* e um correspondente deslocamento negativo no potencial total do cátodo.

A variação no potencial catódico que acompanha a polarização por concentração, com freqüência, leva à deposição simultânea de outras espécies e à perda de seletividade. Por exemplo, os pontos *A* e *B* da curva de potencial do cátodo indicam os potenciais aproximados e o tempo quando íons chumbo e cádmio começam a depositar se estiverem presentes em concentrações próximas das concentrações originais de íon cobre. Um outro evento que ocorreria na ausência de chumbo, cádmio ou de outra espécie que se reduza facilmente seria a emissão de hidrogênio para em torno do ponto *C* (esse processo não foi levado em conta na dedução da curva da Figura 24-1a).

A interferência, como descrita, pode ser evitada pela diminuição do potencial aplicado por vários décimos de volt de modo que o deslocamento negativo do potencial catódico nunca alcançasse um nível no qual os íons interferentes reagissem. A conseqüência, entretanto, é uma diminuição na corrente e, comumente, um aumento no tempo necessário para completar a análise.

No melhor caso, uma eletrólise a potencial de célula constante somente pode ser empregada para separar cátions que se reduzem, tais como Pb(II), Cd(II), Ag(I), Tl(I), Cu(II) e Zn(II) daqueles que se reduzem com mais dificuldade que o íon hidrogênio; como Al(III). Poderia-se esperar que ocorresse a evolução de hidrogênio próximo do final da eletrólise e isso impediria interferência por cátions que são reduzidos em potenciais mais negativos.

24A-2 Eletrólise à Corrente Constante

A eletrodeposição analítica em questão, assim como outras, pode ser feita mantendo-se a corrente, em vez do potencial aplicado, em um nível constante. Nesse caso, um aumento periódico no potencial aplicado é necessário à medida que transcorre a eletrólise.

Na seção anterior, foi mostrado que a polarização por concentração no cátodo causa um decréscimo na corrente. Inicialmente, esse efeito pode ser parcialmente neutralizado por aumento do potencial aplicado. Forças eletrostáticas postergariam o início da polarização por concentração aumentando a velocidade na qual os íons cobre são trazidos para a superfície do eletrodo. Logo, entretanto, a solução fica suficientemente deficiente de íons cobre de modo que a difusão, a atração eletrostática e a agitação não podem manter a superfície do eletrodo suprida com íons cobre suficientes para manter a corrente desejada. Quando isso ocorre, aumentos adicionais em E_{apl} causam rápida variação em η_{iccon} e, portanto, no potencial catódico. Ocorre então a co-deposição de hidrogênio (ou de outra espécie redutível). O potencial catódico termina estabilizando-se em um nível fixado pelo potencial-padrão e pela sobrevoltagem da nova reação do eletrodo. Aumentos posteriores no potencial da célula não são mais necessários para manter uma corrente constante. O cobre continua a se depositar conforme os íons cobre(II) atingem a superfície do eletrodo; a contribuição desse processo para a corrente total, entretanto, torna-se cada vez menor, conforme a deposição chega mais perto do final. O processo alternativo, como a redução de íons hidrogênio ou nitrato, logo predomina. As variações no potencial catódico em condições de corrente constante estão mostradas na Figura 24-2.

24A-3 Eletrólise a Potenciais de Eletrodo de Trabalho Constante

Na equação de Nernst, vê-se que um decréscimo da ordem de dez na concentração do íon que está sendo depositado

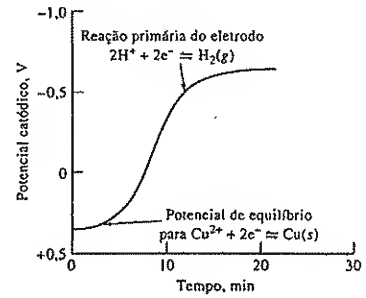


Figura 24-2 Variações no potencial catódico durante a deposição de cobre com corrente constante de 1,5 A. Neste caso, o potencial do cátodo é igual a $(E_c + \eta_{iccon})$.

requer um deslocamento negativo no potencial de somente $0{,}0592/n$ V. Métodos eletroanalíticos, portanto, são potencialmente razoavelmente seletivos. Por exemplo, conforme diminui a concentração de cobre de uma solução de 0,10 M para 10^{-6} M, o potencial termodinâmico do cátodo, E_c, muda de um valor inicial de +0,31 para +0,16 V. Então, teoricamente deve ser possível separar cobre de qualquer outro elemento que não deposite dentro deste intervalo de 0,15 V. Espécies que depositam quantitativamente em potenciais mais positivos do que +0,31 V poderiam ser eliminadas com uma pré-redução; íons que requerem potenciais mais negativos que +0,16 V não interfeririam na deposição de cobre. Assim, se aceitarmos uma redução na concentração do analito para 10^{-6} M como sendo uma separação quantitativa, íons divalentes cujos potenciais-padrão difiram em cerca de 0,15 V ou mais, podem, teoricamente ser separados por eletrodeposição, desde que suas concentrações iniciais sejam aproximadamente as mesmas. Correspondentemente, diferenças de cerca de 0,30 a 0,10 V são necessárias, respectivamente, para íons univalentes e trivalentes.

Uma abordagem para essas separações teóricas, dentro de um período razoável de eletrólise, requer uma técnica mais sofisticada do que as discutidas até aqui porque a polarização por concentração no cátodo, se não for verificada, impedirá todas, exceto as separações mais grosseiras. A variação no potencial do cátodo é governada pela diminuição na queda ôhmica (Figura 24-1b). Assim, quando correntes relativamente grandes são empregadas no início, espera-se, finalmente, que a variação no potencial seja grande. Por outro lado, se a célula é operada com níveis de corrente baixos, de modo que a variação no potencial do cátodo seja diminuída, o tempo necessário para completar a deposição pode ser proibitivamente longo. Uma resposta óbvia para esse dilema é iniciar a eletrólise com um potencial de célula aplicado que seja suficientemente alto para assegurar uma corrente razoável; o potencial aplicado é então diminuído continuamente de forma a manter o potencial do cátodo no nível necessário para completar a separação desejada. Infelizmente, não é possível prever teoricamente as variações necessárias no potencial aplicado devido às incertezas nas variáveis que afetam a deposição, como os efeitos de sobrevoltagem e talvez variações na condutividade. Além disso, medir o potencial entre os dois eletrodos não ajuda, uma vez que uma medida dá apenas o potencial total da célula, E_{apl}. A alternativa é medir o potencial do eletrodo de trabalho contra um terceiro eletrodo cujo potencial na solução seja conhecido e constante – isto é, um eletrodo de referência. O potencial entre o eletrodo de trabalho e seu contra-eletrodo pode então ser ajustado no nível que imporá o potencial desejado ao cátodo (ou ao ânodo) com relação ao eletrodo de referência. Essa técnica é chamada *eletrólise com potencial catódico (ou anódico) controlado* ou, às vezes, *eletrólise potenciostática*.

Os detalhes experimentais para realizar uma eletrólise com potencial catódico controlado são apresentados em seção posterior. Por ora, é suficiente observar que a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o cátodo é me-

dida com um voltímetro eletrônico. A diferença de potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e seu contra-eletrodo é controlada com um divisor de voltagem de modo que o potencial do cátodo seja mantido em um nível adequado para a separação. A Figura 24-3 contém um esquema de um dispositivo manual simples que permitiria a deposição a potencial catódico constante.

Um dispositivo como o mostrado na Figura 24-3 pode ser operado em potenciais aplicados relativamente altos no início para fornecer correntes altas. Conforme a eletrólise transcorre, entretanto, uma redução do potencial aplicado em *AC* é necessário. Esse decréscimo, por sua vez, diminui a corrente. O final da eletrólise será indicado pela aproximação a zero da corrente. As variações que ocorrem em uma eletrólise de potencial catódico constante típica estão descritas na Figura 24-4. Ao contrário dos métodos eletrolíticos descritos anteriormente, essa técnica demanda atenção constante durante a operação. Em geral, alguma provisão é feita para permitir o controle automático, senão o tempo necessário de intervenção do operador representará a maior desvantagem do método de potencial catódico controlado. Um potenciostato simples, como o mostrado na Figura 24-6, é adequado para o controle do potencial do eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo de referência.

24B UMA INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS COULOMÉTRICOS DE ANÁLISE

A coulometria engloba um grupo de métodos analíticos que envolve a medida da quantidade de eletricidade (em coulombs) necessária para converter quantitativamente o analito a um estado de oxidação diferente. Em comum com os métodos gravimétricos, a coulometria oferece a vantagem de que a constante proporcionalidade entre a grandeza medida (coulombs neste caso) e a massa de analito pode ser calculada a partir de constantes físicas conhecidas; assim,

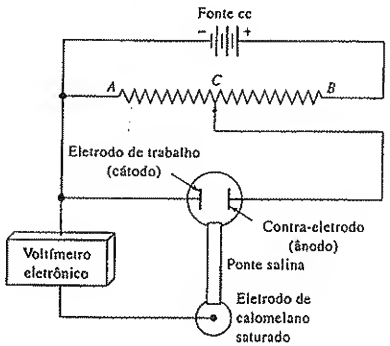


Figura 24-3 Dispositivo para eletrólise em potencial catódico controlado. O contato *C* é ajustado continuamente para manter o potencial catódico no nível desejado.

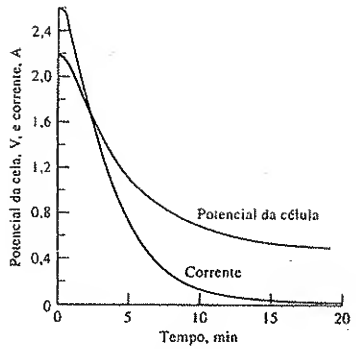


Figura 24-4 Variações no potencial aplicado e na corrente durante uma eletrólise com potencial catódico controlado. Deposição de cobre sobre um cátodo mantido a –0,36 vs. SCE (*dados experimentais de J. J. Lingane,* Anal. Chem. Acta, *1948, 2, 590; com permissão*)

normalmente não é necessário se fazer uma calibração nem padronização.

Métodos coulométricos são geralmente tão precisos quanto os procedimentos gravimétricos ou volumétricos. Também geralmente são mais rápidos e mais convenientes que os anteriores. Finalmente, os procedimentos coulométricos são facilmente adaptáveis à automação.[5]

24B-1 Unidades para Quantidade de Eletricidade

A quantidade de eletricidade ou de carga pode ser estabelecida em unidades de *coulomb* (C) ou de *faraday* (F). *O coulomb é a quantidade de carga transportada em um segundo por uma corrente constante de um ampère.* Assim, para uma corrente constante de I ampères por t segundos, o número de coulombs Q é dado pela expressão

$$Q = It \qquad (24\text{-}3)$$

Para uma corrente variável, o número de coulombs é dado pela integral

$$Q = \int_0^t I\,dt \qquad (24\text{-}4)$$

O faraday é a carga em coulombs associada a um mol de elétrons. A carga do elétron é $1{,}60218 \times 10^{-19}$ C e, portanto, podemos escrever

[5] Para resumos sobre métodos coulométricos, veja E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. IID. New York: Elsevier, 1975; D. J. Curran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., Chapter 25. New York: Marcel Dekker, 1996; A. J. Bard and L. B. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Chapter 10. New York: Wiley, 1980; G. W. C. Milner and G. Phillips, *Coulometry in Analytical Chemistry*. New York: Pergamon Press, 1967.

$$1\,\mathrm{F} = 6{,}02218 \times 10^{23}\,\frac{\mathrm{e^-}}{\mathrm{mol\ e^-}} \times 1{,}60218 \times 10^{-19}\,\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{e^-}} = 96.485\,\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol\ e^-}}$$

A relação entre a carga e a quantidade de uma espécie eletrolisada é dada pela lei de Faraday, que é

$$Q = nFN \qquad (24\text{-}5)$$

EXEMPLO 24-1

Uma corrente constante de 0,800 A foi usada para depositar cobre no cátodo e oxigênio no ânodo de uma célula eletrolítica. Calcule quantas gramas de cada produto são formadas em 15,2 minutos, assumindo que não ocorram outras reações de oxirredução.

As massas equivalentes são determinadas a partir de duas semi-reações

$$\mathrm{Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu}(s)$$
$$\mathrm{2H_2O \rightarrow 4e^- + O_2}(g) + \mathrm{4H^+}$$

Da Equação (24-3), verificamos

$$Q = 0{,}800\ \mathrm{A} \times 15{,}2\ \mathrm{min} \times 60\ \mathrm{s/min} = 729{,}6\ \mathrm{A \cdot s} = 729{,}6\ \mathrm{C}$$

$$\text{massa Cu} = \frac{729{,}6\ \mathrm{C}}{96.485\ \mathrm{C/mol\ e^-}} \times \frac{1\ \mathrm{mol\ Cu}}{2\ \mathrm{mol\ e^-}} \times \frac{63{,}5\ \mathrm{g\ Cu}}{\mathrm{mol\ Cu}} = 0{,}240\ \mathrm{g\ de\ Cu}$$

e

$$\text{massa } \mathrm{O_2} = \frac{729{,}6\ \mathrm{C}}{96.485\ \mathrm{C/mol\ e^-}} \times \frac{1\ \mathrm{mol\ O_2}}{4\ \mathrm{mol\ e^-}} \times \frac{32{,}0\ \mathrm{g\ O_2}}{\mathrm{mol\ O_2}} = 0{,}0605\ \mathrm{g\ de\ O_2}$$

24B-2 Tipos de Métodos Coulométricos

Duas técnicas gerais são usadas em análise coulométrica: a *potenciostática* e a *amperostática*. A primeira envolve a manutenção do potencial do *eletrodo de trabalho* (o eletrodo no qual a reação analítica ocorre) em um nível constante de modo que a redução ou a oxidação quantitativa do analito ocorra sem envolvimento de espécies menos reativas presentes na amostra ou no solvente. Nesse caso, a corrente é inicialmente alta mas decresce rapidamente e se aproxima de zero conforme o analito é removido da solução (veja Figura 24-4). A quantidade de eletricidade necessária é mais comumente medida com um integrador eletrônico, embora também sejam usados outros dispositivos e técnicas de medida de carga.

O método amperostático de coulometria faz uso de corrente constante, que é mantida até surgirem os sinais indicadores do final da reação analítica. A quantidade de eletricidade necessária para chegar ao ponto final é, então, calculada a partir da magnitude de corrente e do tempo de sua passagem. Este último método tem sido mais amplamente aplicado do que o anterior, sendo freqüentemente chamado de *titulação coulométrica* por razões que ficarão claras mais tarde.

Um requisito fundamental de todos os métodos coulométricos é que a espécie determinada interaja com 100% de eficiência de corrente. Isso significa que cada faraday de eletricidade deve provocar uma alteração química no analito que corresponda a um mol de elétrons. A eficiência de corrente de 100%, entretanto, não implica que o analito deva necessariamente participar diretamente do processo de transferência de elétrons no eletrodo. Além disso, na maioria dos casos, a substância que está sendo determinada está envolvida completamente ou em parte em uma reação secundária à reação do eletrodo. Por exemplo, no início da oxidação do ferro(II) em ânodo de platina, toda a corrente resulta da reação

$$\mathrm{Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-}$$

Entretanto, conforme a concentração de ferro(III) diminui, a polarização por concentração fará com que o potencial anódico aumente até que ocorra a decomposição da água, em um processo competitivo. Isto é,

$$\mathrm{2H_2O \rightleftharpoons O_2}(g) + \mathrm{4H^+ + 4e^-}$$

A carga necessária para completar a oxidação do ferro(II) excederia, então, a demanda teórica. Para evitar o erro conseqüente, um excesso não-medido de cério(III) pode ser introduzido no início da eletrólise. Esse íon é oxidado em um potencial anódico mais baixo que o da água:

$$\mathrm{Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-}$$

O cério(IV) produzido difunde-se rapidamente da superfície do eletrodo, onde ele então oxida uma quantidade equivalente de ferro(II):

$$\mathrm{Ce^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}}$$

O efeito resultante é uma oxidação eletroquímica de ferro(II) com 100% de eficiência de corrente mesmo que somente uma fração do ferro(II) seja oxidada diretamente na superfície do eletrodo.

A determinação coulométrica do cloreto fornece um outro exemplo de processo indireto. Nesse caso, um eletrodo de prata serve como ânodo e íons prata são produzidos pela corrente. Esses cátions difundem-se na solução e precipitam o cloreto. Uma eficiência de corrente de 100% com relação ao íon cloreto é obtida mesmo que esse íon não seja oxidado nem reduzido na célula.

24C COULOMETRIA POTENCIOSTÁTICA

Na coulometria potenciostática, o potencial do eletrodo de trabalho é mantido em um nível constante que fará com que o analito reaja quantitativamente com a corrente sem envolver outros componentes da amostra. Uma análise desse tipo possui todas as vantagens de um método eletrogravimétrico e não está sujeita à limitação imposta pela necessidade de determinar a massa do produto. A técnica pode, portanto, ser aplicada a sistemas que geram depósitos com propriedades físicas desfavoráveis e também a reações que não geram produtos sólidos. Por exemplo, arsênio pode ser determinado coulometricamente por oxidação eletrolítica do ácido arsenioso (H_3AsO_3) a ácido arsênico (H_3AsO_4) em um ânodo de platina. Analogamente, a conversão analítica de ferro(II) a ferro(III) pode ser feita com controle adequado do potencial anódico.

24C-1 Instrumentação

A instrumentação para a coulometria potenciostática consiste de uma célula de eletrólise, um potenciostato e um dispositivo de integração para a determinação do número de coulombs por meio da Equação 24-4.

Células

A Figura 24-5 ilustra dois tipos de células que são usadas em coulometria potenciostática. A primeira consiste de um eletrodo de trabalho de tela de platina e de um contra-eletrodo de fio de platina, que está separado da solução-teste por um tubo poroso contendo o mesmo eletrólito suporte da solução-teste (Figura 24-5a). Às vezes, é necessário separar o contra-eletrodo para impedir que os produtos da sua reação produzam interferência na análise. Um eletrodo de referência de calomelano saturado é juntado à solução-teste por meio de uma ponte salina. Muitas vezes, essa ponte também contém algum eletrólito assim como a solução-teste.

O segundo tipo de célula utiliza um poço de mercúrio. Um cátodo de mercúrio é particularmente útil para separar elementos que se reduzem facilmente em uma etapa preliminar na análise. Por exemplo, cobre, níquel, cobalto, prata e cádmio são rapidamente separados de íons como os de alumínio, titânio, metais alcalinos e fosfatos. Os elementos precipitados se dissolvem no mercúrio; ocorre pouca liberação de hidrogênio mesmo em potenciais aplicados altos devido aos grandes efeitos de sobrevoltagem. Uma célula coulométrica como a mostrada na Figura 24-5b também é útil para a determinação coulométrica de íons metálicos e de certos tipos de compostos orgânicos.

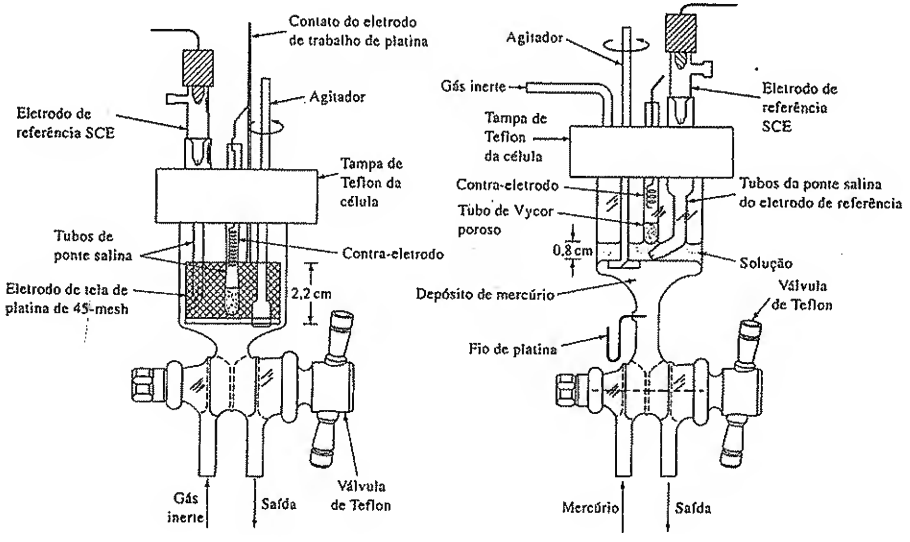


Figura 24-5 Células de eletrólise para coulometria potenciostática. Eletrodo de trabalho: (a) tela de platina; (b) poço de mercúrio (*reproduzida com permissão de J. E. Harrar and C. L. Pomernacki*, Anal. Chem., *1973, 45, 57. Copyright 1973* American Chemical Society)

Potenciostatos

Um potenciostato é um dispositivo que mantém o potencial de um eletrodo de trabalho em um nível constante em relação ao eletrodo de referência. Esses dois dispositivos são mostrados na Figura 3-12 (página 70). A Figura 24-6 mostra um esquema de um dispositivo para coulometria potenciostática, que contém um tipo um pouco diferente de potenciostato. Para compreender como esse circuito funciona, considere o circuito equivalente mostrado na Figura 24-6a. As duas resistências correspondem às resistências nas duas partes da célula eletroquímica mostrada na Figura 24-6b. Neste caso, R_s é a resistência da célula entre o contra-eletrodo e a ponta P do eletrodo de referência e R_u é a chamada *resistência da célula não-compensada*, que é a resistência entre P e o eletrodo de trabalho. Devido à resistência extremamente alta das entradas no amplificador operacional, não há corrente no ciclo de retorno na entrada inversora, mas a diferença de potencial entre P e a entrada inversora do amplificador operacional é simplesmente o potencial do eletrodo de referência E_{ECS}.

Lembremos que, na configuração não-inversora, o amplificador operacional trabalha para manter E_1 e E_2 iguais e que a corrente da célula I_c é suprida pelo amplificador operacional para manter esta condição. Se considerarmos o caminho entre a entrada inversora e o circuito comum na saída, vemos que

$$E_2 = E_1 = E_{ECS} + I_cR_u = E_{ECS} + E_c$$

onde E_c, o potencial catódico, é essencialmente igual à diferença de potencial ente P e o cátodo de trabalho (ver Figura 24-6b). Uma vez que E_1 e E_{ECS} são constantes, I_cR_u também deve ser constante. Se R_u ou R_s mudam de algum modo durante a eletrólise, a voltagem de saída do amplificador operacional muda para manter $E_c = I_cR_u$ em um nível constante. Se R_u aumenta como resultado de um aumento da resistência da célula ou da polarização por concentração, a voltagem de saída do amplificador operacional diminui, o que leva a uma diminuição de I_c. Se R_u decresce, a voltagem de saída do amplificador operacional aumenta correspondentemente para manter E_c constante.

O circuito prático na Figura 24-6c mostra outros componentes que são necessários para se conduzir a coulometria potenciostática. O circuito inclui uma fonte de voltagem variável na entrada não-inversora do amplificador operacional de modo que o potencial de controle do potenciostato possa ser variado e um amplificador auxiliar para suprir as altas correntes, um integrador e um registrador são usualmente necessários. A presença do amplificador auxiliar não tem efeito sobre o circuito de controle do potencial.

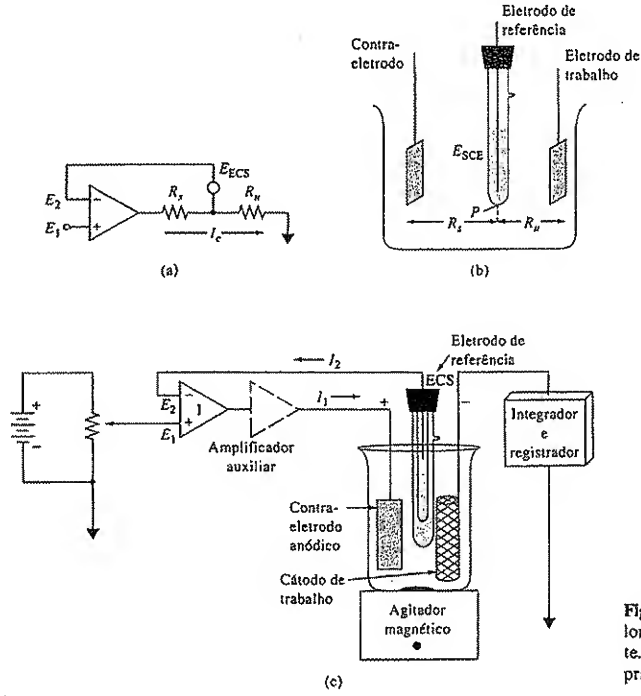


Figura 24-6 Esquema de um sistema para coulometria potenciostática. (a) Circuito equivalente. (b) Resistência dentro da célula. (c) Circuito prático.

Integradores

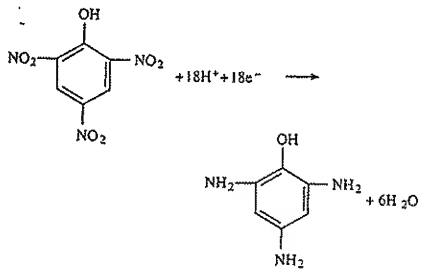
Como mostrado na Seção 3E-3, pode-se construir integradores de circuitos amplificadores operacionais. Entretanto, a maioria dos dispositivos modernos para coulometria potenciostática emprega integradores digitais para determinar o número de coulombs necessários para completar uma eletrólise.

24C-2 Aplicações

Métodos coulométricos de potencial controlado têm sido aplicados na determinação de cerca de 55 elementos em compostos inorgânicos.[6] O mercúrio parece ser o cátodo preferencial e já foram descritos métodos para deposição de cerca de duas dúzias ou mais de metais com este eletrodo. O método demonstrou ser de largo uso no campo da energia nuclear para a determinação relativamente livre de interferências, de urânio e polônio.

O procedimento coulométrico de potencial controlado também oferece possibilidades para a determinação eletrolítica (e síntese) de compostos orgânicos. Por exemplo, Meites e Meites[7] demonstraram que o ácido tricloroacético e o ácido pícrico são reduzidos quantitativamente em um cátodo de mercúrio cujo potencial seja adequadamente controlado.

$$Cl_3CCOO^- + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2HCCOO^- + Cl^-$$



Medidas coulométricas permitem a análise desses compostos com erro relativo de alguns décimos de porcentagem.

Métodos coulométricos de corrente variável são freqüentemente usados para monitoramento contínuo e automático da concentração de constituintes em correntes de gases e de líquidos. Um exemplo importante é a determinação de pequenas concentrações de oxigênio.[8] Um esquema de equipamento está mostrado na Figura 24-7. O cátodo poroso de prata serve para dividir o gás de entrada em pequenas bolhas. A redução do oxigênio ocorre quantitativamente dentro dos poros. Isto é,

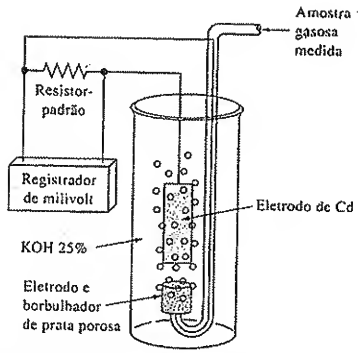


Figura 24-7 Dispositivo para registro contínuo do conteúdo de O_2 em uma corrente gasosa.

$$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$

O ânodo é uma placa de cádmio e a semi-reação é

$$Cd(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s) + 2e^-$$

Observe que uma célula galvânica é formada de modo que nenhum suprimento externo de energia seja exigido. Não é necessário um potenciostato porque o potencial do ânodo de trabalho nunca pode tornar-se grande o suficiente para causar oxidação de outra espécie. A corrente produzida passa através de um resistor-padrão e a queda de potencial é registrada. A concentração de oxigênio é proporcional a esse potencial e pode-se fazer com que o papel do registrador mostre diretamente a concentração instantânea de oxigênio. A descrição do instrumento estabelece que este pode fornecer dados de concentração de oxigênio no intervalo de 1 ppm a 1%.

24D TITULAÇÕES COULOMÉTRICAS (COULOMETRIA AMPEROSTÁTICA)

Uma titulação coulométrica emprega um titulante gerado eletroliticamente a corrente constante. Em algumas análises, o processo do eletrodo ativo envolve somente a geração do reagente. Um exemplo é a titulação de haletos por íons prata produzidos em um ânodo de prata. Em outras titulações, o analito pode estar também diretamente envolvido no eletrodo gerador. Um exemplo deste último tipo é a oxidação coulométrica de ferro(II) – por cério(IV) gerado em parte eletroliticamente e em parte pela reação direta do eletrodo (Seção 24B-2). Em qualquer circunstância, o processo completo deve se aproximar de 100% de eficiência de corrente com relação a uma única alteração química do analito.

A corrente em uma titulação coulométrica é cuidadosamente mantida em um nível conhecido com precisão e constante por meio de um *amperostato*; o produto dessa corrente em ampères e o tempo em segundos necessário para atingir o ponto final gera o número de coulombs proporcional à quantidade do analito envolvido na eletrólise. A característica de corrente constante dessa operação impede a redução ou a oxidação inteiramente quantitativa de espécies desconhecidas no eletrodo gerador porque a polarização por concentração da solução é inevitável antes que a eletrólise possa ser completada. O potencial do eletrodo deve então aumentar se quiser manter a corrente constante (Seção 24A-2). A menos que esse aumento de potencial produza um reagente que possa reagir com o analito, a eficiência de corrente será menor do que 100%. Em uma titulação coulométrica, então, pelo menos parte (e freqüentemente toda) da reação envolvendo o analito ocorre sempre longe da superfície do eletrodo de trabalho.

Uma titulação coulométrica, assim como o procedimento volumétrico mais convencional, requer algum meio de detecção do ponto de equivalência. A maioria dos pontos finais empregados em análises volumétricas são igualmente satisfatórios aqui. Observações visuais de variações de cor de indicadores e também medidas potenciométricas, amperométricas e de condutância têm sido aplicadas com sucesso.

24D-1 Dispositivos Elétricos

Tituladores coulométricos estão disponíveis em muitas empresas fornecedoras de materiais para laboratórios. Além disso, eles podem ser facilmente montados a partir de componentes disponíveis na maioria dos laboratórios analíticos.

A Figura 24-8 apresenta os componentes principais de um titulador coulométrico típico. Estão incluídas uma fonte de corrente constante e uma chave que simultaneamente inicia a corrente e aciona um medidor eletrônico de tempo. Também é necessário um meio preciso de medida da corrente. Na Figura 24-8, a queda de potencial no resistor-padrão R_{STD} é usada para esta medida.

Muitos amperostatos eletrônicos ou eletromecânicos estão descritos na literatura. A disponibilidade de amplificadores operacionais de baixo custo tornou bastante simples a sua construção (por exemplo, veja a Figura 3-13).

Células para Titulações Coulométricas

Uma célula típica para titulação coulométrica está representada na Figura 24-9. Consiste de um eletrodo gerador, no qual o reagente é formado, e de um eletrodo auxiliar para completar o circuito. O eletrodo gerador, que deve ter área relativamente grande, é geralmente uma tira retangular ou um fio enrolado de platina. Um eletrodo de tela, como o cátodo mostrado na Figura 24-5a, também pode ser empregado.

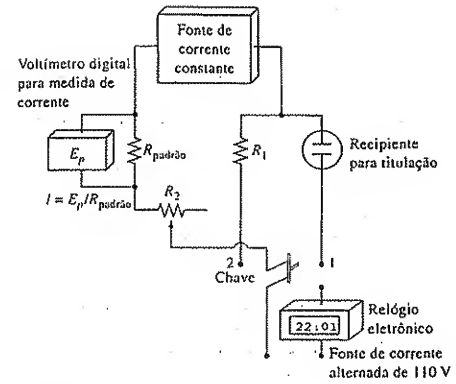


Figura 24-8 Esquema de um dispositivo para titulação coulométrica.

Os produtos formados no segundo eletrodo freqüentemente representam fontes potenciais de interferência. Por exemplo, a geração anódica de agentes oxidantes é freqüentemente acompanhada da liberação de hidrogênio no cátodo. A menos que se deixe este gás escapar da solução, a sua reação com o agente oxidante torna-se provável. Para eliminar esse tipo de dificuldade, o segundo eletrodo é isolado por um disco sinterizado ou por algum outro meio poroso.

Uma alternativa ao isolamento do eletrodo auxiliar é o uso de um dispositivo, como mostrado na Figura 24-10, no qual um reagente é gerado externamente. O equipamento é então montado de modo que o fluxo de eletrólito continue por pouco tempo depois que a corrente é interrompida, des-

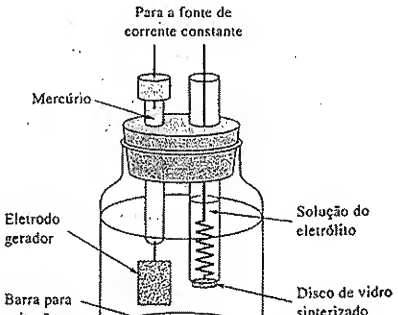


Figura 24-9 Célula típica para titulação coulométrica.

[6] Para um resumo sobre aplicações, veja J. E. Harrar, *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Vol. 8. New York: Marcel Dekker, 1975; E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. IID, Chapter XV. New York: Elsevier, 1975.

[7] T. Meites and L. Meites, *Anal. Chem.*, 1955, *27*, 1531; 1956, *28*, 103.

[8] Para maiores detalhes, veja F. A. Keidel, *Ind. Eng. Chem.*, 1960, *52*, 490.

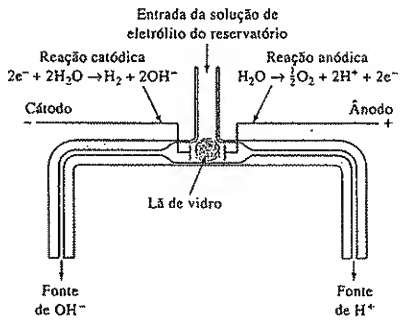


Figura 24-10 Uma célula para geração externa de ácido e base.

carregando assim o reagente residual no recipiente de titulação. Observe que o equipamento mostrado na Figura 24-10 fornece tanto hidrogênio como íons hidróxido, dependendo da ramificação usada. O equipamento também tem sido usado para a geração de outros reagentes como iodo produzido por oxidação de iodeto no ânodo.

24D-2 Aplicações de Titulações Coulométricas[9]

Foram desenvolvidas titulações coulométricas para todos os tipos de reações volumétricas. Nos próximos parágrafos, estão descritas algumas aplicações selecionadas.

Titulações de Neutralização

Ácidos fortes e fracos podem ser titulados com alto grau de precisão, usando íons hidróxido gerados em um cátodo pela reação

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$

As células mostradas nas Figuras 24-9 e 24-10 podem ser empregadas. Uma alternativa conveniente envolve a substituição de um fio de prata como ânodo e a adição de íons cloreto ou brometo à solução do analito. A reação anódica torna-se então:

$$Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$$

Claramente, o brometo de prata não interfere na reação de neutralização como fariam os íons hidrogênio formados na maioria dos ânodos.

Tanto pontos finais baseados no uso de indicadores como os potenciométricos podem ser empregados nessas titulações. Os problemas associados com a determinação do ponto de equivalência são idênticos aos encontrados em uma análise volumétrica convencional. Uma vantagem real do método coulométrico, entretanto, é que a interferência de íons carbonato é muito menos problemática, sendo necessário apenas eliminar o dióxido de carbono das soluções que contêm o analito por aeração com gás livre de dióxido de carbono antes do início da análise.

A titulação coulométrica de bases fortes e fracas pode ser realizada com íons hidrogênio gerados em um ânodo de platina.

$$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$$

Aqui, o cátodo deve ser isolado da solução ou deve-se usar geração externa para impedir a interferência de íons hidróxido produzidos no eletrodo.

Titulações por Precipitação e Formação de Complexos

Foram desenvolvidas várias titulações coulométricas envolvendo íons prata gerados anodicamente (veja Tabela 24-1). Uma célula, como a mostrada na Figura 24-9, pode ser empregada com um eletrodo gerador feito de um pedaço de fio de prata. Os pontos finais são detectados potenciometricamente ou com indicadores químicos. Análise similar foi descrita com base na geração do íon mercúrio(I) em um ânodo de mercúrio.

Uma titulação coulométrica interessante faz uso de uma solução de complexo de amina de mercúrio(II) com ácido etilenodiaminotetracético (H_4Y).[10] O agente complexante é liberado para a solução em resultado da seguinte reação em um cátodo de mercúrio:

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2NH_3 + HY^{3-} \qquad (24\text{-}6)$$

Como o quelato de mercúrio é mais estável que os complexos correspondentes de cádmio, zinco, chumbo ou cobre, a complexação desses íons só ocorrerá quando o processo do eletrodo liberar o ligante.

Titulações de Oxidação/Redução

A Tabela 24-2 indica vários reagentes que podem ser gerados coulometricamente e as análises em que têm sido aplicados. Bromo eletrogerado provou ser útil principalmente entre os agentes oxidantes e constitui a base de muitos métodos. Também são interessantes alguns reagentes incomuns, não encontrados comumente em análises volumétricas devido à instabilidade de suas soluções, incluindo íon prata dipositivo, manganês tripositivo e complexo de cloreto com cobre monopositivo.

Comparação entre Titulações Coulométricas e Volumétricas

É interessante destacar as analogias entre métodos volumétricos e coulométricos e os seus equipamentos. Ambos requerem um ponto final observável e, conseqüentemente, estão sujeitos a erro na titulação. Além disso, em ambas as técnicas, a quantidade de analito é determinada através do cálculo da sua capacidade de combinação – em um caso, com a solução-padrão e, no outro, com os elétrons. Também há demandas similares quanto às reações; isto é, elas devem ser rápidas, essencialmente completas e livres de reações secundárias. Finalmente, existe uma analogia bastante próxima entre os vários componentes do equipamento mostrado na Figura 24-8 e os equipamentos e as soluções empregados na análise volumétrica convencional. A fonte de corrente constante de magnitude conhecida tem a mesma função que a solução-padrão no método volumétrico. O relógio e a chave correspondem à bureta, com a chave realizando a mesma função que a torneira. Durante as fases iniciais de uma titulação coulométrica, a chave é mantida fechada por longos períodos. Entretanto, à medida que o ponto final se aproxima, são permitidas pequenas adições de "reagente", fechando-se a chave em intervalos cada vez menores. A similaridade com a operação de uma bureta é óbvia.

Algumas vantagens reais podem ser atribuídas à titulação coulométrica em comparação ao processo volumétrico clássico. A principal delas é a eliminação de problemas associados com preparação, padronização e armazenamento de soluções-padrão. Isso é particularmente importante com reagentes lábeis, como cloro, bromo e íons titânio(III), pois, devido à instabilidade, essas espécies são inconvenientes como reagentes volumétricos. Entretanto, a utilização deles em análise coulométrica é direta pois reagem com o analito imediatamente após serem gerados.

Quando são necessárias pequenas quantidades de reagente, uma titulação coulométrica oferece uma vantagem considerável. Com a escolha adequada de corrente, microquantidades de uma substância podem ser introduzidas com facilidade e precisão. O processo volumétrico equivalente requer pequenos volumes de soluções muito diluídas, o que é sempre difícil.

Uma fonte de corrente constante única pode ser empregada para gerar reagentes para precipitação, formação de complexos, oxidação/redução ou neutralização. Além disso,

[9] As aplicações de procedimentos coulométricos estão resumidas por E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. IID, Chapters XVIII-XXIV. New York: Elsevier, 1975.

[10] C. N. Reilley and W. W. Porterfield, *Anal. Chem.*, 1956, *28*, 443.

TABELA 24-1 Resumo das Aplicações de Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Neutralização, Precipitação e de Formação de Complexos

Espécie Determinada	Reação do Eletrodo Gerador	Reação Analítica Secundária
Ácidos	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
Bases	$H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$
Cl^-, Br^-, I^-	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$, etc.
Mercaptanos	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + RSH \rightleftharpoons AgSR(s) + H^+$
Cl^-, Br^-, I^-	$2\,Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$	$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s)$, etc.
Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Pb^{2+}	Veja Equação 24-6	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H^+$, etc.

TABELA 24-2 Resumo das Aplicações de Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Oxidação/Redução

Reagente	Reação do Eletrodo Gerador	Substância Determinada
Br_2	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I^-, SCN^-, NH_3, N_2H_4, NH_2OH, fenol, anilina, gás mostarda, 8-hidroxiquinolina
Cl_2	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	As(III), I^-
I_2	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, H_2S
Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^-, $Fe(CN)_6^{4-}$
Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$	$H_2C_2O_4$, Fe(II), As(III)
Ag^{2+}	$Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + e^-$	Ce(III), V(IV), $H_2C_2O_4$, As(III)
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	V(V), Cr(VI), IO_3^-
U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	Cr(VI), Ce(IV)

o método coulométrico é prontamente adaptado a equipamentos de titulação automática porque o controle de corrente é facilmente obtido.

Titulações coulométricas são sujeitas a cincos fontes potenciais de erros: (1) variação na corrente durante a eletrólise, (2) não-obtenção de 100% de eficiência de corrente no processo, (3) erro na medida da corrente, (4) erro na medida do tempo e (5) erro na titulação devido à diferença entre o ponto de equivalência e o ponto final. A última dificuldade é também comum aos métodos volumétricos. Quando o erro do indicador é o fator limitante, os dois métodos são de confiabilidade comparável.

Com instrumentos simples, correntes constantes com variação relativa de 0,2% são facilmente obtidas. Com equipamentos um pouco mais sofisticados, obtém-se controle de 0,01%. Em geral, então, erros devido a flutuações de corrente raramente são importantes.

Embora generalizações relativas à magnitude da incerteza associada ao processo de eletrodo sejam difíceis, eficiências de corrente de 99,5% a até melhores do que 99,9% são relatadas freqüentemente na literatura. Correntes são facilmente medidas com erro relativo de ±0,1%.

Então, para resumir, as medidas de corrente-tempo necessárias para uma titulação coulométrica são inerentemente tão precisas quanto, ou mais do que, medidas de volume-molaridade de uma análise volumétrica clássica, principalmente quando pequenas quantidades de reagentes estiverem envolvidas. Entretanto, freqüentemente, a precisão de uma titulação não está limitada por estas medidas e sim pela sensibilidade ao ponto final. Com relação a isso, os dois procedimentos são equivalentes.

24D-3 Titulações Coulométricas Automáticas

Vários fabricantes de equipamentos oferecem tituladores coulométricos automáticos. A maioria desses equipamentos emprega o ponto final potenciométrico. Alguns deles são multiuso e podem ser usados na determinação de várias espécies. Outros são projetados para uma única análise. Exemplos desse último tipo incluem: tituladores de cloreto nos quais o íon prata é gerado coulometricamente, monitores de dióxido de enxofre nos quais bromo gerado anodicamente oxida o analito a íons sulfato, monitores de dióxido de carbono nos quais o gás, adsorvido em monoetanolamina, é titulado com bases geradas coulometricamente e tituladores de água nos quais o reagente de Karl Fischer é gerado eletroliticamente.

24E QUESTÕES E PROBLEMAS

24-1 Chumbo deve ser depositado em um cátodo a partir de solução 0,125 M em Pb^{2+} e 0,250 M em $HClO_4$. Oxigênio é liberado a uma pressão de 0,800 atm em um ânodo de platina de 30 cm^2. A célula tem resistência de 0,950 Ω.
(a) Calcule o potencial termodinâmico da célula.
(b) Calcule a queda ôhmica (IR) se for usada uma corrente de 0,300 A.
(c) Calcule o potencial total que deve ser aplicado para iniciar a eletrodeposição nas condições especificadas.
(d) Qual é o potencial necessário quando a concentração de Pb^{2+} for de 0,00100 M, considerando que todas as outras variáveis permanecem inalteradas?

24-2 Calcule a diferença mínima nos potenciais-padrão do eletrodo, necessária para reduzir a concentração do metal M_1 para $1,00 \times 10^{-4}$ M em uma solução que é $2,00 \times 10^{-1}$ M em relação ao metal menos redutível M_2, quando:
(a) M_2 é univalente e M_1 é divalente.
(b) M_2 e M_1 são divalentes.
(c) M_2 é trivalente e M_1 é univalente.
(d) M_2 é divalente e M_1 é univalente.
(e) M_2 é divalente e M_1 é trivalente.

24-3 Deseja-se separar e quantificar bismuto, cobre e prata em uma solução que tem BiO^+ 0,0650 M, Cu^{2+} 0,175 M, Ag^+ 0,0962 M e $HClO_4$ 0,500 M.
(a) Usando $1,00 \times 10^{-6}$ M como critério para remoção quantitativa, determine se é possível, ou não, separar estas espécies por eletrólise de potencial catódico controlado.
(b) Se algumas dessas separações forem factíveis, calcule o intervalo (*vs.* ECS) dentro do qual o potencial catódico deve ser controlado para deposição de cada uma.
(c) Calcule o potencial (*vs.* ECS) necessário para depositar quantitativamente o terceiro íon.

24-4 Íons haleto podem ser depositados em um ânodo de prata, segundo a reação

$$Ag(s) + X^- \rightarrow AgX(s) + e^-$$

Suponha que uma célula formada por imersão de um ânodo de prata em uma solução de analito seja 0,0250 M nos íons Cl^-, Br^- e I^-, conectando a meia-célula a uma eletrodo de calomelano saturado através de uma ponte salina.

(a) Qual haleto se formará primeiro e em que potencial? Esta célula é galvânica ou eletrolítica?
(b) I^- e Br^- poderiam ser separados quantitativamente? (Tome $1,00 \times 10^{-5}$ M como critério para a remoção quantitativa de um íon). Se a separação for factível, que intervalo de potencial de célula pode ser usado?
(c) Repita a parte (b) para I^- e Cl^-.
(d) Repita a parte (b) para Br^- e Cl^-.

24-5 Qual o potencial catódico (*vs.* ECS) necessário para baixar a concentração total de Hg(II) das seguintes soluções para $1,00 \times 10^{-6}$ M (considere que o produto da reação em cada caso seja Hg elementar):
(a) uma solução aquosa de Hg^{2+}?
(b) uma solução com concentração de equilíbrio de SCN^- de 0,100 M?

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_2(aq) \quad K_f = 1,8 \times 10^7$$

(c) uma solução com concentração de equilíbrio de Br^- de 0,250 M?

$$HgBr_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 4Br^- \quad E^0 = 0,223\ V$$

24-6 Calcule o tempo necessário para uma corrente constante de 0,800 A depositar 0,100 g de:
(a) Tl(III) como elemento no cátodo.
(b) Tl(I) como Tl_2O_3 no ânodo.
(c) Tl(I) como elemento no cátodo.

24-7 Em um potencial de –1,0 V (*vs.* ECS), tetracloreto de carbono em metanol é reduzido a clorofórmio em um cátodo de Hg:

$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e^- + 2Hg(l) \rightarrow 2CHCl_3 + Hg_2Cl_2(s)$$

A –1,80 V, o clorofórmio ainda reage para dar metano:

$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e^- + 6Hg(l) \rightarrow 2CH_4 + 3Hg_2Cl_2(s)$$

Uma amostra contendo 0,750 g de CCl_4, $CHCl_3$ e outras espécies orgânicas inertes foi dissolvida em metanol e eletrolizada a –1,0 V até que a corrente se aproximou de zero. Um coulômetro indicou que haviam sido usados 11,63 C. A redução continuou até –1,80 V e ainda foram usados 68,6 C adicionais para completar a reação. Calcule a porcentagem de CCl_4 e $CHCl_3$ na mistura.

24-8 Uma amostra de 6,39 g de um preparado contra formigas foi decomposta por via úmida, com H_2SO_4 e HNO_3. O arsênio no resíduo foi reduzido para o estado trivalente com hidrazina. Depois que o excesso de agente redutor foi removido, o arsênio(III) foi oxidado com I_2 gerado eletroliticamente *em meio alcalino fraco*:

$$HAsO_3^{2-} + I_2 + 2HCO_3^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 2CO + H_2O$$

A titulação foi completada depois que uma corrente constante de 101,1 mA passou por 12 min e 36 s. Expresse os resultados desta análise em termos de porcentagem de As_2O_3 na amostra original.

24-9 Uma amostra de 0,0809 g de ácido orgânico purificado foi dissolvida em mistura de álcool/água e titulada com íons hidróxido gerados coulometricamente. Com uma corrente de 0,0324 A, foram necessários 251 s para atingir o ponto final de fenolftaleína. Calcule o equivalente grama do ácido.

24-10 Traços de anilina podem ser determinados por reação com excesso de Br_2 gerado eletroliticamente:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3H^+ + 3Br^-$$

A polaridade do eletrodo de trabalho é então invertida e o excesso de bromo é determinado por titulação coulométrica envolvendo a geração de Cu(I):

$$Br_2 + 2Cu^+ \rightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}$$

Quantidades adequadas de KBr e sulfato de cobre(II) foram adicionadas em uma amostra de 25,0 mL contendo anilina. Calcule quantos microgramas de $C_6H_5NH_2$ existem na amostra, de acordo com os dados:

Eletrodo de Trabalho Funcionando como	Tempo (min) de Geração com uma Corrente Constante de 1,00 mA
Ânodo	3,76
Cátodo	0,270

Capítulo
25

Voltametria

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre o analito é obtida através de medidas de corrente em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho. Geralmente, para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho na voltametria são microeletrodos com áreas superficiais máximas de alguns poucos milímetros quadrados e, em algumas aplicações, de poucos micrometros quadrados ou menos.

Começaremos destacando as diferenças básicas entre voltametria e os dois tipos de métodos eletroquímicos que foram discutidos nos capítulos anteriores. A voltametria está baseada na medida de uma corrente que se desenvolve em uma célula eletroquímica sob condições de polarização completa por concentração. Ao contrário, as medidas potenciométricas são feitas em correntes que se aproximam de zero e nas quais a polarização está ausente. A voltametria difere da coulometria porque, nesta última, são tomadas medidas para minimizar ou compensar os efeitos de polarização por concentração. E ainda mais, na voltametria ocorre um consumo mínimo do analito enquanto que na coulometria essencialmente todo o analito é convertido para outro estado.

Historicamente, o campo da voltametria se desenvolveu a partir da **polarografia**, *que é um tipo particular de voltametria que foi descoberto pelo químico tchecoslovaco Jaroslav Heyrovsky no início dos anos 1920.*[1] *A polarografia, que ainda é um ramo importante da voltametria, difere de outros tipos de voltametria porque o microeletrodo tem a forma de um eletrodo gotejante de mercúrio (DME). A construção e as propriedades únicas desse eletrodo serão discutidas em seção posterior.*

A voltametria é largamente usada pelos químicos inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para finalidades não-analíticas, incluindo estudos fundamentais de processos de redução e oxidação em vários meios, processos de adsorção em superfícies, mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificadas. Em uma certa época, a voltametria (particularmente, a polarografia clássica) foi uma ferramenta importante usada pelos químicos para a determinação de íons inorgânicos e de certas espécies orgânicas em soluções aquosas. Entretanto, no final dos anos 1950 e início dos anos 1960, muitas dessas aplicações analíticas foram suplantadas por vários métodos espectroscópicos e a voltametria tornou-se um método de análise menos importante, exceto para certas aplicações especiais, como a determinação de oxigênio molecular em soluções.

Em meados dos anos 1960, várias modificações importantes nas técnicas voltamétricas clássicas foram desenvolvidas com aumento significante da sensibilidade e da seletividade do método. Nessa época, o advento dos amplificadores operacionais de baixo custo permitiu o desenvolvimento comercial de equipamentos relativamente baratos que incorporaram muitas dessas modificações e as disponibilizaram para os químicos. O resultado foi o ressurgimento recente do interesse em aplicações de métodos voltamétricos para a determinação de muitas espécies, particularmente de interesse farmacológico, ambiental e biológico.[2] *Além disso, a voltametria acoplada à cromatografia líquida de alta eficiência tornou-se uma poderosa ferramenta para a análise de misturas complexas de diferentes tipos. A voltametria moderna também continua a ser uma potente ferramenta usada por químicos interessados no estudo de processos de oxidação e redução, assim como em processos de adsorção.*[3]

[1] J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, **1922**, *16*, 256. Heyrovsky recebeu em 1959 o Prêmio Nobel de Química pela descoberta e pelo desenvolvimento da polarografia.

[2] Para um resumo sobre várias dessas técnicas voltamétricas modificadas, veja J. B. Flato, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 75A.

25A SINAIS DE EXCITAÇÃO EM VOLTAMETRIA

Em voltametria, um *sinal de excitação* de potencial variável é aplicado sobre uma célula eletroquímica contendo um microeletrodo. Esse sinal extrai uma resposta característica de corrente na qual se baseia o método. As formas de onda de quatro dos sinais de excitação mais comuns usados em voltametria são mostrados na Figura 25-1. O sinal de excitação voltamétrico clássico é a varredura linear mostrada na Figura 25-1a, na qual o potencial de cc aplicado na célula aumenta linearmente (geralmente em um intervalo de 2 a 3 V) em função do tempo. A corrente que se desenvolve na célula é então registrada como uma função do tempo (e, portanto, como uma função do potencial aplicado).

Dois sinais de excitação do tipo pulsado estão representados na Figura 25-1b e 1c. As correntes foram medidas em vários momentos durante os pulsos. Com a onda triangular mostrada na Figura 25-1d, o potencial é repetido ciclicamente entre dois valores, aumentando primeiramente de forma linear até o máximo e então decrescendo linearmente com o mesmo valor numérico de inclinação, até seu valor original. Esse processo pode ser repetido inúmeras vezes com a corrente sendo registrada em função do tempo. Um ciclo completo pode levar 100 segundos ou mais ou ser completado em menos que um segundo.

A última coluna da Figura 25-1 lista os tipos de voltametria que empregam os vários sinais de excitação. Essas técnicas serão discutidas nas próximas seções.

25B INSTRUMENTAÇÃO PARA VOLTAMETRIA

A Figura 25-2 mostra, de forma esquemática, os componentes de um equipamento moderno para realização de medidas de voltametria com varredura linear. A célula é constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito não-reativo chamado *eletrólito suporte*. Um dos três eletrodos é o microeletrodo ou *eletrodo de trabalho*, cujo potencial varia linearmente com o tempo. Suas dimensões são mantidas pequenas para aumentar sua tendência a tornar-se polarizado. O segundo eletrodo é um eletrodo de referência (geralmente um eletrodo de calomelano saturado ou de prata/cloreto de prata) cujo potencial permanece constante durante o experimento. O terceiro eletrodo é um *contra-eletrodo*, que geralmente é um fio enrolado de platina ou um poço de mercúrio que simplesmente serve para conduzir eletricidade da fonte de sinal através da solução para o microeletrodo. A fonte de sinal é um gerador de voltagem de varredura linear similar ao circuito integrado mostrado na Figura 3-14c (pág. 72). A saída deste tipo de fonte é descrita pela Equação 3-20. Assim, para um potencial de entrada constante de cc, E_i, o potencial de saída E_0 é dado por

$$E_o = -\frac{E_i}{R_i C_f}\int_0^t dt = -\frac{E_i}{R_i C_f}t \qquad (25\text{-}1)$$

O sinal de saída da fonte é alimentado por um circuito potenciostático similar ao mostrado na Figura 24-6c. A resistência elétrica do circuito de controle contendo o eletrodo de referência é tão grande ($> 10^{11}\ \Omega$) que essencialmente não há corrente presente. Assim, toda a corrente da fonte é conduzida do contra-eletrodo para o microeletrodo. Além disso, o circuito de controle ajusta esta corrente de modo que o potencial entre o microeletrodo e o eletrodo de referência seja idêntico ao potencial de saída do gerador de voltagem linear. A corrente resultante é, então, convertida em voltagem e registrada em função do tempo, que é diretamente proporcional ao potencial no par microeletrodo/referência.[4] É importante enfatizar que a variável independente, neste experimento, é o potencial do *microeletrodo versus* o eletrodo de referência e não o potencial entre o microeletrodo e o contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho está em um potencial virtual comum durante o experimento.

25B-1 Microeletrodos[5]

Os microeletrodos empregados em voltametria têm vários formatos e tamanhos. Com freqüência, são discos pequenos

[3] Algumas referências gerais que tratam de voltametria incluem *Analytical Voltammetry*, M. R. Smyth and F. G. Vos, Eds. New York: Elsevier, 1992; A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 1980; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Techniques*, 2nd ed. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds. New York: Marcel Dekker, 1996.

[4] No início, a voltametria era feita com um sistema de dois eletrodos e não com três, como mostrado na Figura 25-2. Com um sistema de dois eletrodos, o segundo eletrodo deve ser ou um eletrodo metálico grande, como um poço de mercúrio, ou um eletrodo de referência grande o suficiente para impedir sua polarização durante um experimento. Esse segundo eletrodo combina as funções do eletrodo de referência e do contra-eletrodo da Figura 25-2. Neste caso, considera-se que o seu potencial permanece constante durante uma varredura de modo que o potencial do microeletrodo é simplesmente a diferença entre o potencial aplicado e o potencial do segundo eletrodo. Entretanto, com soluções de alta resistência elétrica, essa hipótese não é válida porque a queda ôhmica (IR) torna-se significante e aumenta com o aumento da corrente. A conseqüência são voltamogramas distorcidos. Quase todos os trabalhos de voltametria são feitos agora com o sistema de três eletrodos.

[5] Quase todo este capítulo é dedicado a medidas voltamétricas com microeletrodos de trabalho de dimensões da ordem de milímetros. Entretanto, desde 1970, tem havido um crescente interesse em estudos com eletrodos de dimensões no intervalo de micrometros. Chamaremos estes eletrodos de *ultramicroeletrodos* ou *eletrodos microscópicos*. Eles oferecem várias vantagens sobre os microeletrodos clássicos. Descreveremos algumas das características técnicas dos ultramicroeletrodos na Seção 25G.

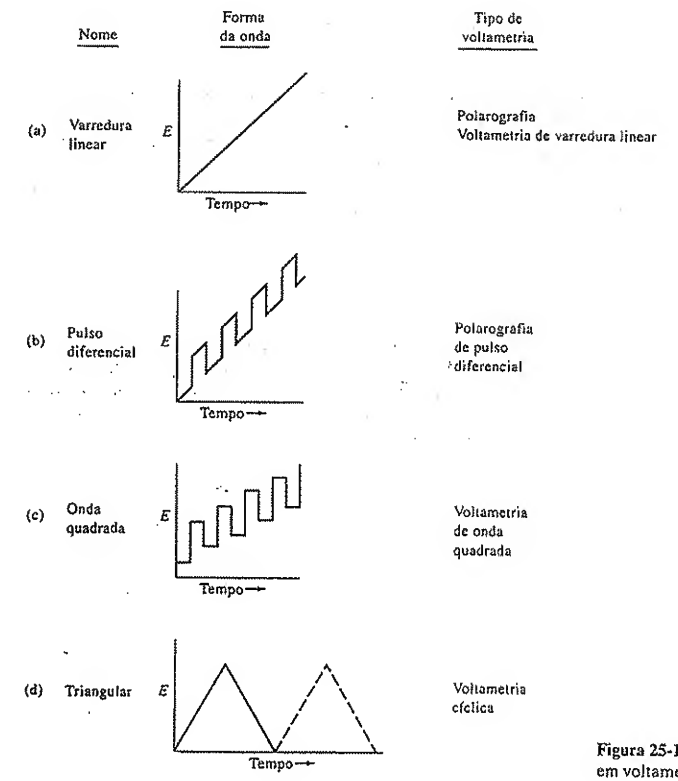


Figura 25-1 Sinais de potenciais de excitação usados em voltametria.

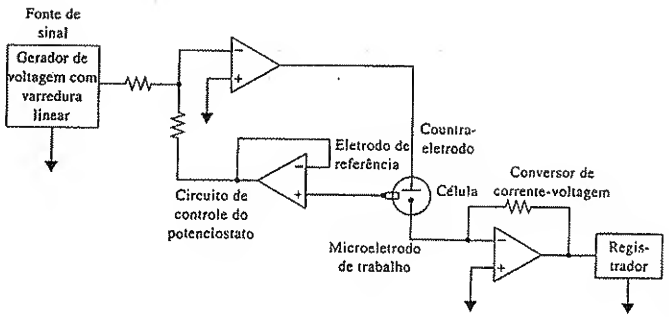


Figura 25-2 Sistema para voltametria potenciostática de varredura linear com três eletrodos.

de um condutor que é prensado em um cilindro de material inerte, como Teflon ou Kel-F que tenha embebido em si um fio para contato (veja Figura 25-3a). O condutor pode ser um metal inerte, como platina ou ouro, grafite pirolítico ou carbono vítreo, um semicondutor como óxido de estanho ou óxido de índio, ou ainda um metal recoberto com um filme de mercúrio. Como mostrado na Figura 25-4, o intervalo de potenciais que pode ser usado com estes eletrodos em soluções aquosas varia e depende não somente do material do eletrodo mas também da composição da solução na qual está imerso. Geralmente, as limitações do potencial positivo são causadas pelas grandes correntes desenvolvidas devido à oxidação da água para gerar oxigênio molecular. Os limites negativos vêm da redução da água para produzir hidrogênio. Observe que potenciais negativos relativamente grandes podem ser tolerados com eletrodos de mercúrio devido à alta sobrevoltagem do hidrogênio com relação a este metal.

Microeletrodos de mercúrio têm sido amplamente empregados em voltametria por várias razões. Uma delas é a faixa de potencial negativo relativamente ampla já mencionada. Além disso, uma nova superfície metálica é formada rapidamente, simplesmente pela produção de uma nova gota. A habilidade de se obter rapidamente uma superfície nova é importante porque as correntes medidas em voltametria são bastante sensíveis à limpeza e à ausência de irregularidades. Uma vantagem adicional dos eletrodos de mercúrio é que muitos íons metálicos são reduzidos reversivelmente a amálgamas na superfície de um eletrodo de mercúrio, o que simplifica a química do processo. Microeletrodos de mercúrio podem ter várias formas. O mais simples é um filme de mercúrio formado pela eletrodeposição do metal sobre um eletrodo cilíndrico, como mostrado na Figura 25-3a. A Figura 25-3b ilustra um *eletrodo de gota pendente de mercúrio* (HMDE). O eletrodo, que está disponível comercialmente, consiste de um tubo capilar muito fino conectado

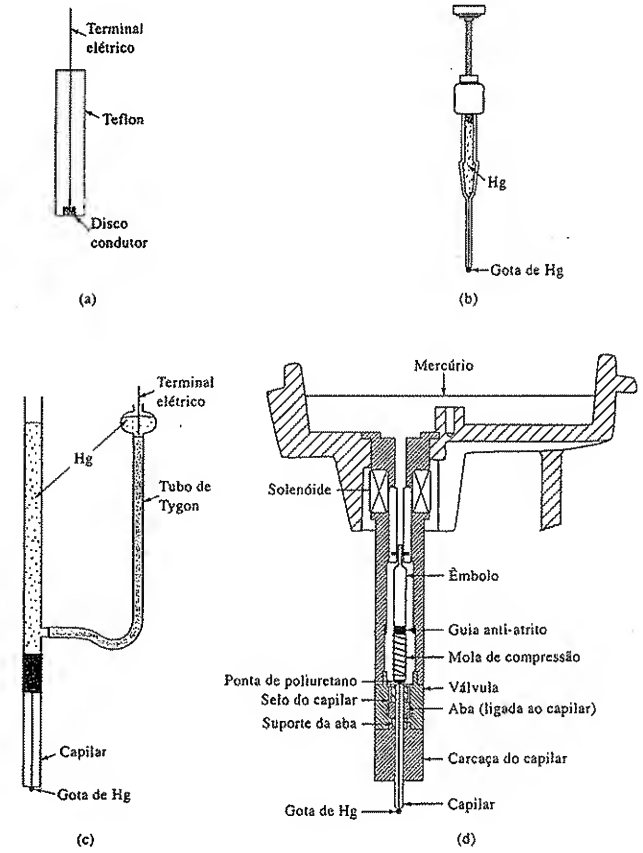


Figura 25-3 Alguns tipos comuns de microeletrodos: (a) eletrodo em disco, (b) eletrodo de mercúrio de gota pendente, (c) eletrodo gotejante de mercúrio, (d) eletrodo de mercúrio de gota estática.

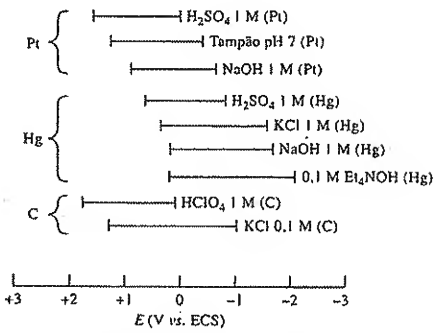


Figura 25-4 Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos em vários eletrólitos suportes (*adaptado de A. J. Bard and L. R. Faulkner,* Electrochemical Methods, *back cover. New York: Wiley, 1980. Impresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc*)

a um reservatório de mercúrio. O metal é forçado para fora do capilar por um pistão controlado por uma rosca micrométrica. Esse micrômetro permite a formação de gotas com áreas que são reprodutíveis em cinco por cento ou ainda melhor.

A Figura 25-3c mostra um *eletrodo gotejante de mercúrio* (DME) típico usado nos primeiros experimentos de polarografia. Ele consiste de um tubo capilar fino (diâmetro interno – di ≈ 0,05 mm) de uns 10 cm de comprimento, colocado na base de uma coluna de mercúrio de uns 50 cm de altura. O diâmetro do capilar é tal que uma nova gota se forma e é solta em intervalos de 2 a 6 s. O diâmetro da gota varia de 0,5 a 1 mm e é altamente reprodutível. Em algumas aplicações, o tempo de gotejamento é controlado por um martelo mecânico que desaloja a gota a um determinado tempo após o início da sua formação.

A Figura 25-3d mostra um eletrodo de mercúrio disponível comercialmente que pode ser operado como eletrodo gotejante ou como eletrodo de gota pendente. O mercúrio está contido em um reservatório de plástico cerca de 25 cm acima da extremidade do capilar. Uma mola de compressão força um êmbolo com ponta de poliuretano contra a cabeça do capilar, impedindo assim o fluxo de mercúrio. Esse êmbolo é levantado por ativação do solenóide por um sinal do sistema de controle. O capilar tem diâmetro muito maior (0,15 mm) do que capilares típicos. Em virtude disso, a formação da gota é extremamente rápida. Depois de 50, 100 ou 200 milissegundos, a válvula é fechada, deixando uma gota completa no lugar até que ela seja desalojada por um martelo mecânico construído no bloco que suporta o eletrodo. Esse sistema tem a vantagem de formar rapidamente gotas completas e das medidas de corrente poderem ser retardadas até que a área superficial esteja estável e constante. Esse procedimento elimina enormemente as flutuações de corrente encontradas com o eletrodo gotejante clássico.

25B-2 Voltamogramas

A Figura 25-5 ilustra o aspecto de um voltamograma típico de varredura linear, para eletrólise envolvendo a redução de um analito A, para gerar um produto P em um microeletrodo de filme de mercúrio. Neste caso, considera-se que o microeletrodo está conectado ao terminal negativo do gerador de varredura linear de modo que os potenciais aplicados têm sinal negativo, como mostrado. Por convenção, correntes catódicas são sempre tratadas como sendo positivas, enquanto às correntes anódicas é atribuído sinal negativo. Nesse experimento hipotético, considera-se que a solução é cerca de 10^{-4} M em A, 0,0 M em P e 0,1 M em KCl, que atua como eletrólito suporte. A semi-reação no microeletrodo é a reação reversível

$$A + ne^- \rightleftharpoons P \qquad E^0 = -0{,}26\ V \qquad (25\text{-}2)$$

Por conveniência, desprezamos as cargas em A e P e também assumimos que o potencial-padrão da semi-reação é de −0,26 V.

Voltamogramas de varredura linear geralmente têm o aspecto de uma curval sigmoidal chamada *curva voltamétrica*. A corrente constante depois do aumento acentuado é chamada corrente limitada por difusão ou simplesmente *corrente limite* i_l porque surge de uma limitação na velocidade com a qual o reagente é trazido até a superfície do eletrodo pelo processo de transferência de massa. Correntes limites geralmente são diretamente proporcionais à concentração do reagente. Assim, podemos escrever

$$i_l = kc_A$$

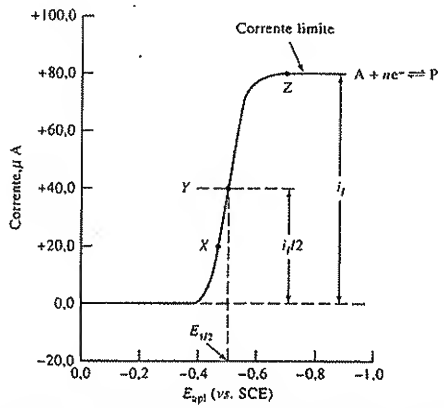


Figura 25-5 Voltamograma de varredura linear para a redução de uma espécie hipotética A para gerar o produto P.

onde c_A é a concentração do analito e k é uma constante. A voltametria quantitativa de varredura linear está baseada nessa relação.

O potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite é chamado *potencial de meia-onda* e é dado pelo símbolo $E_{1/2}$. Após correção para o potencial do eletrodo de referência (0,242 V com um eletrodo de calomelano saturado), o potencial de meia-onda está intimamente relacionado com o potencial-padrão da semi-reação mas usualmente não é igual àquela constante. Às vezes, potenciais de meia-onda são úteis para a identificação de componentes de uma solução.

Para se obter rapidamente correntes limites reprodutíveis, é necessário (1) que a solução e o microeletrodo estejam em movimento contínuo e reprodutível ou (2) que seja empregado um eletrodo gotejante, como o eletrodo gotejante de mercúrio. A voltametria de varredura linear na qual a solução ou o eletrodo é mantido em movimento é chamada *voltametria hidrodinâmica*. A voltametria que emprega um eletrodo gotejante é chamada *polarografia*. Consideraremos ambas.

25C VOLTAMETRIA HIDRODINÂMICA

A voltametria hidrodinâmica é realizada de vários modos. Um método envolve agitação vigorosa da solução em contato com um microeletrodo fixo.

Uma célula típica para voltametria hidrodinâmica está representada na Figura 25-6. A agitação é feita com agitador magnético comum. Alternativamente, o microeletrodo sofre rotação com uma velocidade alta e constante na solução, propiciando a agitação (veja Figura 25-17a). Um outro modo de realizar a voltametria hidrodinâmica envolve fazer com que a solução do analito flua através de um tubo no qual esteja montado o microeletrodo (Figura 25-14). Essa técnica está sendo muito usada para a detecção de analitos oxidáveis ou redutíveis à medida que saem de uma coluna de cromatografia líquida (Seção 28C-6).

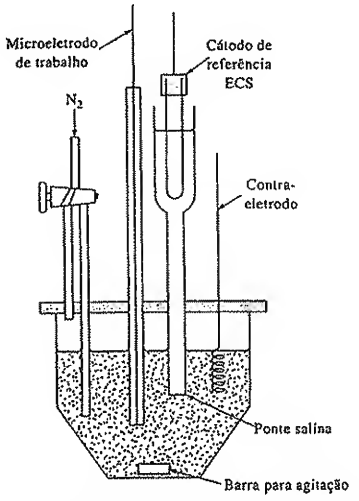


Figura 25-6 Célula de três eletrodos para voltametria hidrodinâmica.

Conforme descrito na Seção 22E-3, durante uma eletrólise, o reagente é conduzido para a superfície de um eletrodo por três mecanismos: migração sob influência de um campo elétrico, convecção resultante de agitação ou vibração e difusão devido a diferenças de concentração entre o filme de líquido na superfície do eletrodo e o restante da solução. Em voltametria, todo esforço é feito para minimizar o efeito da migração fazendo-se uso de um excesso de eletrólito suporte inativo. Quando a concentração do eletrólito suporte excede a do analito em 50 a 100 vezes, a fração da corrente total conduzida pelo analito se aproxima de zero. Em virtude disso, a velocidade de migração do analito em direção ao eletrodo de carga oposta torna-se essencialmente independente do potencial aplicado.

25C-1 Perfis de Concentração nas Superfícies de Microeletrodos Durante a Eletrólise

Durante esta discussão, consideraremos que a reação de eletrodo mostrada na Equação 25-2 ocorre em um microeletrodo recoberto de mercúrio em uma solução de A que também contém um excesso de eletrólito suporte. Consideraremos que a concentração inicial de A é c_A e a de P é zero, sendo que P não é solúvel no mercúrio. Também consideramos que a reação de redução é rápida e reversível, de modo que as concentrações de A e P no filme de solução imediatamente adjacente ao eletrodo seja dado a qualquer instante pela Equação de Nernst:

$$E_{apl} = E^0_A - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{c^0_P}{c^0_A} - E_{ref} \qquad (25\text{-}3)$$

onde E_{apl} é o potencial entre o microeletrodo e o eletrodo de referência e c^0_P and c^0_A são as concentrações molares de P e A *somente em uma fina camada de solução na superfície do eletrodo*. Consideramos que, devido ao fato de o eletrodo ser muito pequeno, a eletrólise durante curtos períodos de tempo não altera apreciavelmente a concentração da solução como um todo. Conseqüentemente, a concentração de A na solução c_A não é alterada pela eletrólise e a concentração de P na solução c_P continua sendo zero para finalidades práticas ($c_P \approx 0$).

Perfis de Eletrodos Planos em Soluções sem Agitação

Antes de descrever o comportamento de um microeletrodo nessa solução em condições hidrodinâmicas, é bom considerar o que acontece quando um potencial é aplicado a um eletrodo plano, como o mostrado na Figura 25-3a, na ausência de convecção – isto é, em uma solução sem agitação. Sob essas condições, o transporte de massa do analito para a superfície do eletrodo ocorre apenas por difusão.

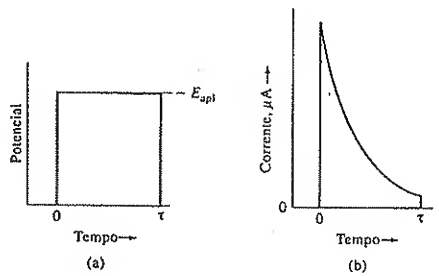


Figura 25-7 Corrente de resposta a um potencial em degrau para um microeletrodo plano em uma solução sem agitação. (a) Potencial de excitação. (b) Resposta da corrente.

Vamos assumir que um potencial de excitação de onda quadrada E_{apl} seja aplicado ao microeletrodo por um período de τ s como mostrado na Figura 25-7a. Vamos assumir também que E_{apl} seja grande o suficiente para que a razão c_P^0/c_A^0 na Equação 25-3 seja 1.000 ou ainda maior. Nesta condição, a concentração de A na superfície do eletrodo é, para todas as finalidades práticas, imediatamente reduzida a zero ($c_A^0 \rightarrow 0$). A resposta da corrente a esse sinal de excitação em forma de degrau é mostrada na Figura 25-7. Inicialmente, a corrente aumenta até um valor máximo necessário para converter essencialmente todo A em P na camada superficial de solução. A difusão da solução como um todo traz então mais A para esta camada superficial na qual ocorre redução adicional. Entretanto, a corrente necessária para manter a concentração de A no nível requerido pela Equação 25-2 diminui rapidamente com o tempo porque A deve deslocar-se a distâncias cada vez maiores para alcançar a camada superficial na qual pode ser reduzido. Então, como visto na Figura 25-7b, a corrente cai rapidamente após o pico inicial.

A Figura 25-8 mostra os perfis de concentração de A e P depois de 0, 1, 5 e 10 ms de eletrólise no sistema em discussão. Aqui, as concentrações de A (linhas contínuas) e de P (linhas tracejadas) são lançadas em um gráfico como uma função da distância até a superfície do eletrodo. O gráfico à esquerda mostra que a solução é homogênea antes da aplicação do potencial em degrau, sendo c_A a concentração de A na superfície do eletrodo e também na solução. A concentração de P é zero em ambas as regiões; os perfis mudam significativamente um milissegundo depois da aplicação do potencial. Na superfície do eletrodo, a concentração de A é reduzida essencialmente para zero enquanto a concentração de P aumenta e torna-se igual à concentração original de A, isto é, $c_P^0 = c_A$. Afastando-se da superfície, a concentração de A aumenta linearmente com a distância e se aproxima de c_A a cerca de 0,01 mm da superfície. Uma diminuição linear da concentração de P ocorre na mesma região. Como mostrado na figura, com o tempo, esse gradiente de concentração estende-se mais e mais pela solução.

A corrente i necessária para produzir esses gradientes é dada pelas inclinações das porções lineares das linhas contínuas na Figura 25-7b. Isto é,

$$i = \frac{\partial c_A}{\partial x} \qquad (25\text{-}4)$$

Como mostrado na figura, essa inclinação e a corrente diminuem com o tempo.

Não é prático obter correntes limites com eletrodos planos e soluções não-agitadas porque as correntes decrescem

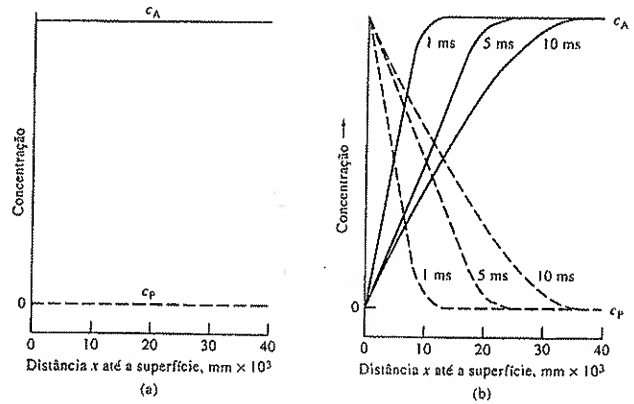


Figura 25-8 Perfis de concentração em função da distância durante a redução de A controlada por difusão, para gerar P em um microeletrodo plano. (a) $E_{apl} = 0$ V. (b) E_{apl} = ponto z na Figura 25-5; tempo decorrido: 1, 5 e 10 ms.

continuamente com o tempo, conforme as inclinações dos perfis de concentração tornam-se menores.

Perfis para Microeletrodos em Soluções sob Agitação

Vamos considerar agora os perfis de concentração/distância quando a redução descrita na seção anterior for realizada em um microeletrodo imerso em uma solução agitada vigorosamente. Para compreender o efeito da agitação, é preciso desenhar um quadro de padrões de fluxos líquidos em uma solução sob agitação contendo um pequeno eletrodo planar.

Como mostrado na Figura 25-9, três tipos de fluxo podem ser identificados. (1) *Fluxo turbulento,* no qual o movimento do líquido não apresenta padrão regular e ocorre na solução, distante do eletrodo. (2) Conforme se aproxima da superfície, ocorre uma transição para o *fluxo laminar*, no qual camadas de líquido deslizam umas em relação às outras e paralelamente à superfície do eletrodo. (3) A δ cm da superfície do eletrodo, a velocidade do fluxo laminar aproxima-se de zero devido ao atrito entre o líquido e o eletrodo, gerando uma fina camada de solução estagnada que é chamada *camada de difusão de Nernst*. Somente dentro desta as concentrações do reagente e do produto variam em função da distância até a superfície do eletrodo. Isto é, nas regiões de fluxos laminar e turbulento, a convecção mantém a concentração de A no seu valor original e a concentração de P em um nível bastante pequeno.

A Figura 25-10 mostra dois conjuntos de perfis de concentração para A e P nos três potenciais indicados como X, Y e Z na Figura 25-5. Na Figura 25-10a, a solução está dividida em duas regiões. Uma delas corresponde à solução como um todo e consiste das regiões de fluxos turbulento e laminar mostradas na Figura 25-9, nos quais o transporte de massa ocorre por convecção mecânica provocada pelo agitador. A concentração de A nesta região é c_A enquanto c_P é praticamente zero. A segunda região é a camada de difusão

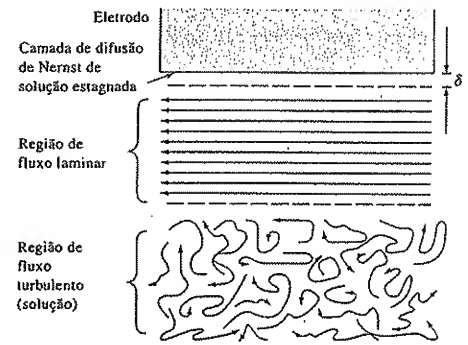


Figura 25-9 Padrões de fluxo na superfície de um microeletrodo em uma solução sob agitação.

de Nernst, imediatamente adjacente à superfície do eletrodo e tem a espessura de δ cm. Tipicamente, δ varia de 10^{-2} a 10^{-3} cm, dependendo da eficiência da agitação e da viscosidade do líquido. Dentro da camada de difusão estática, o transporte de massa ocorre somente devido à difusão, como no caso da solução sem agitação. Entretanto, na solução sob agitação, a difusão é limitada a uma estreita camada de líquido que, mesmo com o tempo, não pode estender-se indefinidamente na solução. Em virtude disso, correntes estacionárias controladas por difusão são formadas pouco tempo depois da aplicação de uma voltagem.

Como mostrado na Figura 25-10, no potencial X, a concentração de equilíbrio de A na superfície do eletrodo foi reduzida em cerca de 80% do seu valor original enquanto que a concentração de equilíbrio de P aumentou de uma quantidade equivalente, isto é, $c_P^0 = c_A - c_A^0$. No potencial Y, que é o potencial de meia-onda, as concentrações de equilíbrio das duas espécies na superfície são aproximadamente as mesmas e iguais a $c_A/2$. Finalmente, no potencial Z, e além dele, a concentração superficial de A aproxima-se de zero enquanto que a de P aproxima-se da concentração original de A, c_A. Assim, em potenciais mais negativos que Z, essencialmente todos os íons A que chegam na camada superficial são instantaneamente reduzidos a P. Como mostrado na Figura 25-10b, em potenciais maiores do que Z, a concentração de P na camada superficial permanece constante em $c_P^0 = c_A$ devido à difusão de P de volta à região que está sofrendo agitação.

25C-2 Correntes Voltamétricas

A corrente, em qualquer momento da eletrólise que acabamos de considerar, é determinada pela velocidade de transporte de A da borda externa da camada de difusão para a superfície do eletrodo. Como o produto da eletrólise P se difunde afastando-se da superfície e, em último caso, é arrastado para fora pela convecção, é necessária uma corrente contínua para manter as concentrações de superfície exigidas pela equação de Nernst. Entretanto, a convecção mantém um suprimento constante de A na borda externa da camada de difusão. Resulta então, uma corrente estacionária que é determinada pelo potencial aplicado. Essa corrente é uma medida quantitativa de quão rápido A está sendo trazido para a superfície do eletrodo e essa velocidade é dada por $\partial c_A/\partial x$ onde x é a distância em centímetros até a superfície do eletrodo. Para um eletrodo plano, pode-se mostrar que a corrente é dada pela expressão

$$i = nFAD_A\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \qquad (25\text{-}5)$$

onde i é a corrente em A, n é o número de mols de elétrons por mol de analito, F é o faraday, A é a superfície do eletrodo em cm^2, D_A é o coeficiente de difusão de A em $cm^2\ s^{-1}$ e c_A é a concentração de A em mol cm^{-3}. Observe que $\partial c_A/\partial x$ é a inclinação da parte inicial dos perfis de concentração mostrados na Figura 25-10a e essas inclinações podem ser

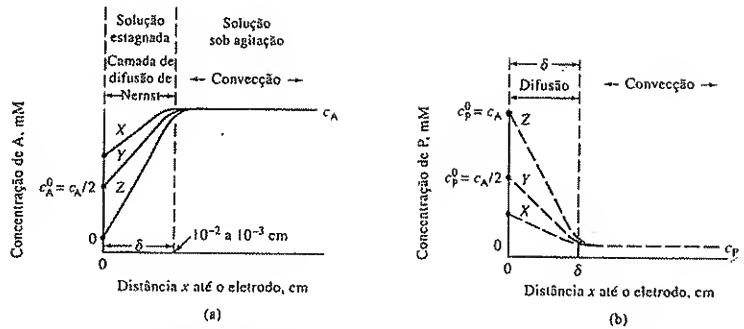


Figura 25-10 Perfis de concentração na interface eletrodo/solução durante a eletrólise $A + ne^- \rightarrow P$ de uma solução de A, sob agitação. Veja, na Figura 25-5, os potenciais correspondentes às curvas *X*, *Y* e *Z*.

aproximadas para $(c_A - c_A^0)/\delta$. Sob esta circunstância, a Equação 25-5 se reduz a

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta}(c_A - c_A^0) = k_A(c_A - c_A^0) \qquad (25\text{-}6)$$

onde a constante k é igual a $nFAD_A/\delta$.

A Equação 25-6 mostra que, à medida que c_A^0 diminui devido a um potencial aplicado mais negativo, a corrente aumenta até que a concentração na superfície do eletrodo se aproxima de zero; ponto este em que a corrente torna-se constante e independente do potencial aplicado. Então, quando $c_A^0 \rightarrow 0$, a corrente torna-se a corrente limite i_l e a Equação 25-6 reduz-se à Equação 25-7[6]

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta}c_A = k_A c_A \qquad (25\text{-}7)$$

Esta dedução baseia-se em uma simplificação do modelo da camada de difusão, segundo o qual a interface entre as camadas em movimento e estacionária é vista com uma fronteira muito bem definida na qual cessa o transporte por convecção e começa o transporte por difusão. Todavia, esse modelo simplificado fornece uma aproximação razoável da relação entre a corrente e as variáveis que afetam a corrente.

[6] A análise dimensional dessa equação leva a

$$\frac{n\left(\frac{\text{mol e}^-}{\text{mol analito}}\right)F\left(\frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}\right)A(\text{cm}^2)D_A\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)}{\delta(\text{cm})} \times c_A\left(\frac{\text{mol analito}}{\text{cm}^3}\right) = i_l\left(\frac{\text{C}}{\text{s}}\right)$$

Por definição, um coulomb por segundo é um ampère.

Relações Corrente/Voltagem para Reações Reversíveis

Para deduzir uma equação para a curva sigmoidal mostrada na Figura 25-5, substituímos a Equação 25-7 na Equação 25-6 e rearranjamos, obtendo

$$c_A^0 = \frac{i_l - i}{k_A} \qquad (25\text{-}8)$$

A concentração superficial de P também pode ser expressa em termos da corrente empregando-se uma relação similar à Equação 25-5. Então,

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta}(c_P - c_P^0) \qquad (25\text{-}9)$$

onde o sinal negativo resulta da inclinação negativa do perfil de concentração de P. Observe que agora D_P é o coeficiente de difusão de P. Mas dissemos anteriormente que, durante a eletrólise, a concentração de P aproxima-se de zero na solução e, portanto, quando $c_P \approx 0{,}0$:

$$i = \frac{-nFAD_P c_P^0}{\delta} = k_P c_P^0$$

onde $k_P = -nAD_P/\delta$. Rearranjando obtém-se:

$$c_P^0 = i/k_P \qquad (25\text{-}10)$$

Substituindo as Equações 25-8 e 25-10 na Equação 25-3 e rearranjando-as, obtém-se:

$$E_{apl} = E_A^0 - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{k_A}{k_P} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{i}{i_l - i} - E_{ref} \qquad (25\text{-}11)$$

Quando $i = i_l/2$, o terceiro termo do lado direito dessa equação fica igual a zero e, por definição, E_{apl} é o potencial de meia-onda. Isto é,

$$E_{apl} = E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{k_A}{k_P} - E_{ref} \qquad (25\text{-}12)$$

Substituindo esta expressão na Equação 25-11, obtém-se uma expressão para o voltamograma da Figura 25-5. Ou seja,

$$E_{apl} = E_{1/2} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{i}{i_l - i} \qquad (25\text{-}13)$$

Com freqüência, a razão k_A/k_P na Equação 25-11 e na Equação 25-12 aproxima-se de um, de modo que, para a espécie A, podemos escrever

$$E_{1/2} \approx E_A^0 - E_{ref} \qquad (25\text{-}14)$$

Relações Corrente/Voltagem para Reações Irreversíveis

Muitos processos voltamétricos, particularmente os associados a sistemas orgânicos, são irreversíveis, o que leva a curvas mal definidas. A descrição quantitativa destas curvas requerem um termo adicional (envolvendo a energia de ativação da reação) na Equação 25-11 para que seja levado em conta a cinética do processo do eletrodo. Embora os potenciais de meia-onda para reações irreversíveis geralmente tenham alguma dependência com a concentração, as correntes de difusão permanecem relacionadas linearmente com a concentração. Esses processos são, portanto, facilmente adaptados a análises quantitativas, uma vez que se disponha de padrões adequados para a calibração.

Voltamogramas para Misturas de Reagentes

De modo geral, os reagentes de uma mistura se comportarão de forma independente um do outro no microeletrodo; um voltamograma para uma mistura é então, simplesmente, a soma das ondas dos componentes individuais. A Figura 25-11 mostra os voltamogramas de misturas de dois componentes. Os potenciais de meia-onda dos dois reagentes diferem em cerca de 0,1 V na curva *A* e em cerca de 0,2 V na curva *B*. Observe que um único voltamograma pode permitir a determinação quantitativa de duas ou mais espécies, desde que haja diferença suficiente entre potenciais de meia-onda sucessivos para permitir o cálculo de correntes de difusão individuais. Geralmente, é necessário 0,1 a 0,2 V se a espécie mais facilmente redutível sofrer redução de dois elétrons. É preciso um mínimo de cerca de 0,3 V se a primeira redução for um processo de um elétron.

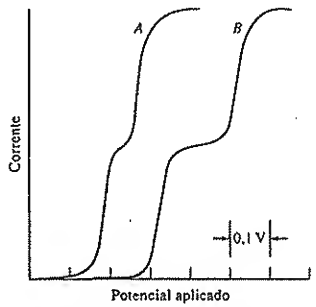


Figura 25-11 Voltamogramas de misturas de dois componentes. Os potenciais de meia-onda diferem em 0,1 V na curva *A* e em 0,2 V na curva *B*.

Voltamogramas Anódicos e Anódicos/Catódicos Mistos

Curvas anódicas, assim como as catódicas, são encontradas em voltametria. Um exemplo de onda anódica está ilustrado na curva *A* da Figura 25-12, na qual a reação de eletrodo envolve a oxidação de ferro(II) para ferro(III) na presença do íon citrato. Obtém-se uma corrente limite em torno de +0,1 V (*vs.* SCE), devido à semi-reação

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

Conforme o potencial fica mais negativo, ocorre um decréscimo na corrente anódica; em torno de –0,02 V, a corrente torna-se nula porque cessa a oxidação do íon ferro(II).

A curva *C* representa o voltamograma para a solução de ferro(II) e ferro(III) no mesmo meio. A onda catódica resulta da redução de ferro(III) ao estado divalente. O potencial de meia-onda é idêntico ao da onda anódica, indicando que a oxidação e a redução das duas espécies de ferro são perfeitamente reversíveis no microeletrodo.

A curva *B* é o voltamograma de uma mistura equimolar de ferro(II) e ferro(III). A porção da curva abaixo da linha

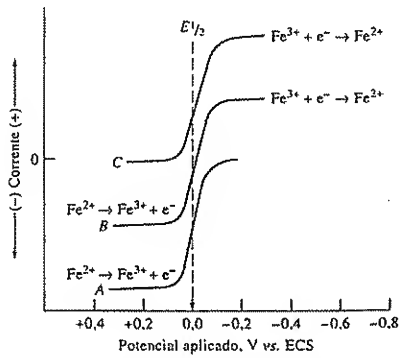


Figura 25-12 Comportamento voltamétrico de ferro(II) e ferro(III) em meio de citrato. Curva *A*: onda anódica para solução com $[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$. Curva *B*: onda anódica/catódica para uma solução com $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0{,}5 \times 10^{-4}$. Curva *C*: onda catódica para solução com $[Fe^{3+}] = 1 \times 10^{-4}$.

de corrente zero corresponde à oxidação do ferro(II). Essa reação cessa quando o potencial aplicado é igual ao potencial de meia-onda. A parte superior da curva deve-se à redução do ferro(III).

25C-3 Ondas de Oxigênio

Oxigênio dissolvido é facilmente reduzido em um microeletrodo. Então, como mostrado na Figura 25-13, uma solução aquosa saturada com ar apresenta duas ondas distintas atribuíveis a este elemento. A primeira resulta da redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio:

$$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$$

A segunda corresponde à redução de peróxido de hidrogênio:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Como seria esperado, partindo de considerações estequiométricas, as duas curvas têm alturas iguais.

Medidas voltamétricas proporcionam um método conveniente e amplamente usado para a determinação de oxigênio dissolvido em soluções. Entretanto, a presença de oxigênio interfere, muitas vezes, na determinação precisa de outras espécies. Então, a remoção do oxigênio é geralmente o primeiro passo nos procedimentos amperométricos. Isto é feito através da desaeração da solução por vários minutos com um gás inerte (*borbulhamento*). Uma corrente do mesmo gás, usualmente nitrogênio, é passada sobre a superfície durante a análise para impedir reabsorção de oxigênio.

25C-4 Aplicações de Voltametria Hidrodinâmica

Atualmente, as aplicações mais importantes de voltametria hidrodinâmica incluem: (1) detecção e determinação de espécies químicas à medida que elas saem de colunas cromatográficas ou de equipamentos para análise por injeção em fluxo; (2) determinação rotineira de oxigênio e de certas espécies de interesse bioquímico, como glicose, lactose e sacarose; (3) detecção do ponto final em titulações coulométricas e volumétricas; (4) estudos fundamentais de processos eletroquímicos.

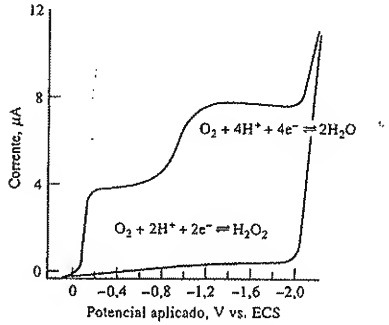


Figura 25-13 Voltamograma para a redução de oxigênio em solução KCl 0,1 M saturada com ar. A curva mais abaixo é para KCl 0,1 M sem oxigênio.

Detectores Voltamétricos[7] em Cromatografia e Análise por Injeção em Fluxo

A voltametria hidrodinâmica vem sendo muito usada para a detecção e determinação de compostos ou íons que podem ser reduzidos ou oxidados e que tenham sido separados por cromatografia líquida de alta eficiência ou por análise por injeção em fluxo. Nessas aplicações, é usada uma célula lamelar fina como a mostrada na Figura 25-14. Nessas células, o eletrodo de trabalho fica embutido na parede de um bloco isolante que está separado do contra-eletrodo por um espaçador fino, como ilustrado. O volume dessa célula é tipicamente 0,1 a 1 μL. Um potencial correspondente ao da região da corrente limite para os analitos é aplicado entre o eletrodo de trabalho metálico ou de carbono vítreo e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, localizado na corrente de fluído, depois do detector. Nesse tipo de aplicação, são obtidos limites de detecção da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} M de analito. Essa aplicação de voltametria hidrodinâmica será discutida na Seção 28C-6.

[7] Detectores voltamétricos constituem um tipo particular de transdutor chamado *transdutor de corrente limite*. Nesta discussão e nas discussões subseqüentes envolvendo transdutores voltamétricos, usaremos o termo mais comum que é *detector voltamétrico*. Quando um transdutor voltamétrico é inerentemente seletivo para uma espécie particular em virtude do controle de algumas variáveis experimentais ou quando ele é recoberto por uma camada de polímero quimicamente seletiva ou por membrana de outro material, nos referimos a ele como *sensor voltamétrico*. Para uma discussão sobre transdutores, detectores, sensores e suas definições, veja o Capítulo 1.

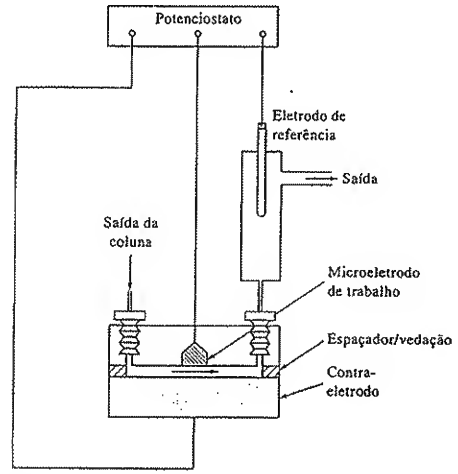


Figura 25-14 Um sistema voltamétrico para detecção de espécies eletroativas à medida que elas saem de uma coluna.

Sensores Voltamétricos

Vários sistemas voltamétricos são produzidos comercialmente para a determinação de espécies específicas de interesse industrial ou de pesquisa. Esses dispositivos são chamados, às vezes, de eletrodos ou de detectores, mas são, de fato, células voltamétricas completas e deveriam ser chamados de sensores. Dois desses dispositivos serão descritos aqui.

Sensores de Oxigênio. A determinação de oxigênio dissolvido em vários ambientes aquosos, como água do mar, sangue, esgoto, efluentes de indústrias químicas e solos, tem grande importância para a indústria, a pesquisa ambiental e biomédica e para a medicina clínica. Um dos métodos mas comuns e convenientes para a realização dessas medidas baseia-se no *sensor de oxigênio de Clark*, patenteado por L. C. Clark Jr. em 1956.[8] A Figura 25-15 apresenta um esquema um esquema desse sensor. A célula consiste de um eletrodo de trabalho em forma de disco catódico de platina embutido no centro de um isolante cilíndrico. Circundando a parte inferior desse isolante está um ânodo de prata em forma de anel. O isolante tubular e os eletrodos estão montados dentro de um segundo cilindro que contém uma solução tamponada de cloreto de potássio. Uma fina membrana (≈ 20 μm) substituível e permeável ao oxigênio, de Teflon ou polietileno, é fixada na base do tubo por um anel de vedação. A espessura da solução de eletrólito entre o cátodo e a membrana é de aproximadamente 10 μm.

Quando o sensor de oxigênio está imerso em um fluxo ou em uma solução, mantida sob agitação, de analito, o oxigênio difunde-se através da membrana para a camada fina de eletrólito imediatamente adjacente ao disco catódico, do qual ele difunde para o eletrodo e é imediatamente reduzido a água. Ao contrário de um eletrodo hidrodinâmico normal, dois processos estão envolvidos – um através da membrana e outro através da solução entre a membrana e a superfície do eletrodo. Para atingir a condição de estado estacionário em um período razoável (10 a 20 s), a espessura da membrana e do filme de eletrólito deve ser de 20 μm ou menor. Nessas condições, é o processo de transferência de oxigênio através da membrana que determina a velocidade pela qual o estado estacionário é atingido.

Sensores Baseados em Enzimas. Vários sensores voltamétricos baseados em enzimas estão disponíveis comercialmente. Um exemplo é um sensor de glicose muito usado em laboratórios clínicos para a determinação de rotina de glicose em soro sangüíneo. O dispositivo tem construção similar à do sensor de oxigênio mostrado na Figura 25-15. Neste caso, a membrana é mais complexa e consiste de três camadas. A mais externa é um filme de policarbonato permeável à glicose mas impermeável a proteínas e a outros constituintes do sangue. A camada intermediária é uma enzima imobilizada (veja Seção 23E-2) de glicose oxidase, por exemplo. A camada mais interna é uma membrana de acetato de celulose, permeável a moléculas pequenas, tais como peróxido de hidrogênio. Quando esse dispositivo fica imerso em uma solução contendo glicose, a glicose se difunde através da membrana mais externa para a enzima imobilizada, na qual ocorre a seguinte reação catódica:

$$\text{glicose} + O_2 \rightarrow H_2O_2 + \text{ácigo glucônico}$$

O peróxido de hidrogênio se difunde então através da camada interna da membrana, para a superfície do eletrodo, onde é oxidado para oxigênio. Isto é,

$$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O + 2e^-$$

A corrente resultante é diretamente proporcional à concentração de glicose na solução que está sendo analisada.

Há vários outros sensores disponíveis baseados em medidas voltamétricas de peróxido de hidrogênio produzido por oxidações enzimáticas para outras espécies de interesse

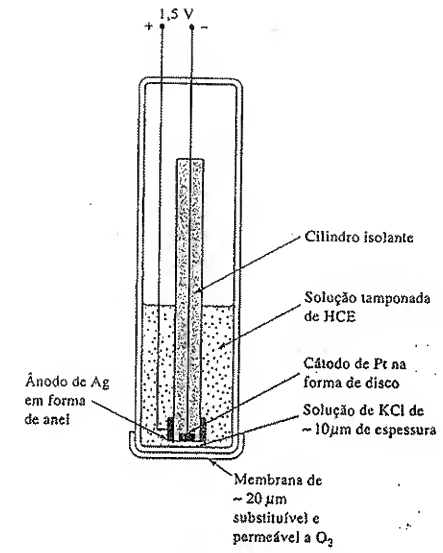


Figura 25-15 Sensor voltamétrico de Clark para oxigênio. Reação catódica: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$. Reação anódica: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$.

[8] Para uma discussão detalhada sobre o sensor de oxigênio de Clark, veja M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Chapters 3-5. New York: Wiley, 1978.

clínico. Esses analitos incluem sacarose, lactose, etanol e L-lactato. Naturalmente, cada espécie requer uma enzima diferente.

Titulações Amperométricas

A voltametria hidrodinâmica pode ser usada para estimar o ponto de equivalência de titulações, uma vez que, pelo menos, um dos participantes ou dos produtos da reação envolvida é oxidado ou reduzido no microeletrodo. A corrente em um potencial fixo na região da corrente limite é medida em função do volume de reagente (ou do tempo, se o reagente for gerado por processo coulométrico de corrente constante). Os gráficos de dados dos dois lados do ponto de equivalência são linhas retas com diferentes inclinações. O ponto final é estabelecido por extrapolação da interseção.

Curvas de titulação amperométrica típicas têm uma das formas mostradas na Figura 25-16. A Figura 25-16a representa uma titulação na qual o analito reage no eletrodo e o reagente não. A Figura 25-16b é típica de uma titulação na qual o reagente reage no microeletrodo e o analito não. A Figura 25-16c corresponde a uma titulação na qual tanto o analito como o reagente titulante reagem no microeletrodo.

Dois tipos de sistemas de eletrodos amperométricos são encontrados. Um emprega um único microeletrodo polarizável acoplado ao de referência; o outro usa um par de microeletrodos de estado sólido idênticos, imersos em uma solução sob agitação. Para o primeiro, o microeletrodo é freqüentemente um eletrodo rotatório de platina construído selando-se um fio de platina na lateral de um tubo de vidro conectado a um motor para agitação. Também pode ser usado um eletrodo gotejante de mercúrio quando a solução não está sob agitação.

Titulações amperométricas com um eletrodo indicador, com uma notável exceção, têm sido reservadas a titulações nas quais o produto é um complexo estável ou um precipitado. Reagentes precipitantes incluem nitrato de prata para íons haleto, nitrato de chumbo para íon sulfato e vários reagentes orgânicos, como 8-hidroxiquinolina, dimetilglioxima e cupferron, para vários íons metálicos que podem sofrer redução no microeletrodo. Vários íons metálicos também têm sido determinados por titulação com soluções-padrão de EDTA. A única exceção observada envolve titulações de compostos orgânicos, como certos fenóis, aminas aromáticas, olefinas, hidrazina e de arsênio(III) e antimônio(III) com bromo. O bromo é geralmente gerado coulometricamente. Este também pode ser formado por adição de solução-padrão de bromato de potássio a uma solução ácida do analito que contenha excesso de brometo de potássio. O bromo é formado em meio ácido segundo a reação

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Esse tipo de titulação tem sido feito com eletrodo rotatório de platina ou com dois microeletrodos idênticos de platina. Nenhuma corrente é observada antes do ponto de equivalência; depois da equivalência química, ocorre um aumento rápido da corrente devido à redução eletroquímica do excesso de bromo.

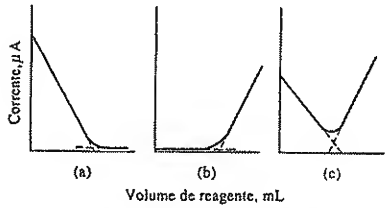


Figura 25-16 Curva típicas de titulações amperométricas: (a) o analito é reduzido e o reagente não; (b) o reagente é reduzido e o analito não; (c) o reagente e o analito são reduzidos.

O uso de um par de microeletrodos metálicos idênticos para estabelecer o ponto de equivalência em titulações amperométricas oferece a vantagem da simplicidade do equipamento e de evitar o preparo e a manutenção de um eletrodo de referência. Esse tipo de sistema tem sido incorporado a equipamentos projetados para determinação automática rotineira de uma única espécie. Usualmente com um reagente gerado coulometricamente. Um exemplo desse tipo de sistema é um instrumento para a determinação automática de cloreto em amostras de soro, suor, extratos de tecidos, pesticidas e produtos alimentares. O reagente é o íon prata gerado coulometricamente em um ânodo de prata. O sistema indicador consiste de um par de microeletrodos idênticos de prata entre os quais é imposta uma diferença de potencial de cerca de 0,1 V. Pouco depois do ponto de equivalência na titulação do íon cloreto, não há essencialmente nenhuma corrente porque nenhuma espécie que sofra redução com facilidade está presente na solução. Conseqüentemente, fica impedida a transferência de elétrons no cátodo e esse eletrodo está completamente polarizado. Observe que o ânodo não está polarizado devido à reação

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$$

que ocorre na presença de um reagente catódico adequado ou de um despolarizador.

Após ter sido atingido o ponto de equivalência, o cátodo torna-se despolarizado devido à presença de quantidade significativa de íons prata que podem reagir para dar prata. Assim,

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

Uma corrente surge como resultado dessa semi-reação e à oxidação correspondente da prata no ânodo. A magnitude da corrente é, como em outros métodos amperométricos, diretamente proporcional à concentração de excesso de reagente. Assim, a curva de titulação é similar à mostrada na Figura 25-16b. No titulador automático mencionado, a detecção amperométrica do sinal de corrente faz parar o gerador coulométrico de corrente. A concentração de cloreto é, então, calculada a partir da magnitude da corrente de titulação e do tempo de geração. Relata-se que esse equipamento cobre uma faixa de 1 a 999,9 mM de Cl^- por litro, com precisão relativa de 0,1% e exatidão relativa de 0,5%. O tempo típico de uma titulação é de 20 s.

Estudos Fundamentais com Eletrodos Rotatórios

Para realizar estudos teóricos de reações de oxidação/redução, é interessante conhecer como k_A, na Equação 25-7, é afetada pela hidrodinâmica do sistema. O método mais comum para a obtenção de uma descrição rigorosa do fluxo hidrodinâmico da solução sob agitação está baseado no *eletrodo rotatório de disco*, como ilustrado na Figura 25-17a e 17b. Quando o eletrodo em forma de disco sofre rotação rápida, é estabelecido o padrão de fluxo mostrado pelas setas na figura. Neste caso, o líquido na superfície do disco se move horizontalmente a partir do centro do dispositivo, resultando em um fluxo axial voltado para cima para substituir o líquido deslocado. É possível fazer um tratamento hidrodinâmico rigoroso e obtém-se a equação

$$i_l = 0{,}620nFAc_A \qquad (25\text{-}15)$$

Os termos desta equação têm o mesmo significado que os termos da Equação 25-5. Os voltamogramas para sistemas reversíveis geralmente têm a forma ideal mostrada na Figura 25-5. Numerosos estudos da cinética e do mecanismo de reações eletroquímicas têm sido feitos com eletrodos rotatórios na forma de disco. Todavia, esse tipo de eletrodo tem tido pouco ou nenhum uso em análise devido a inconveniências na montagem e no uso.

O *eletrodo rotatório anel-disco* é um eletrodo rotatório em forma de disco modificado e consiste em um dispositivo útil no estudo de reações de eletrodo, tendo pouco uso em análises. A Figura 25-17c mostra que um eletrodo do tipo anel-disco contém um segundo eletrodo em forma de anel eletricamente isolado do disco central. Para usar esse dispositivo, uma espécie reativa é gerada eletroquimicamente no disco. Esta passa pelo anel no qual é detectada voltametricamente. A Figura 25-18 mostra voltamogramas típicos de um experimento com o sistema anel-disco. A curva à esquerda é o voltamograma para a redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio no eletrodo em forma de disco. A curva à direita é o voltamograma *anódico* para a oxidação do peróxido de hidrogênio à medida que ele flui passando pelo eletrodo na forma de anel. Observe que, quando o potencial do eletrodo em forma de disco torna-se suficientemente negativo de modo que o produto da redução seja hidróxido em vez de peróxido de hidrogênio, a corrente no eletrodo em forma de anel cai para zero. Estudos desse tipo dão informações muito úteis sobre os mecanismos e os intermediários de reações eletroquímicas.

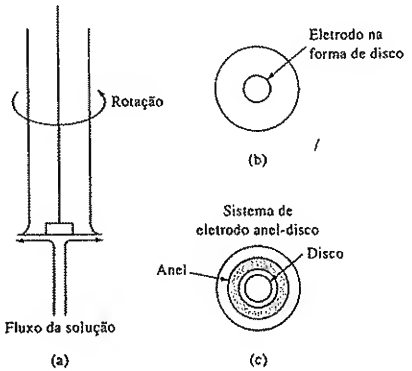


Figura 25-17 (a) Vista lateral de um eletrodo rotatório na forma de disco, mostrando o padrão de fluxo da solução. (b) Vista da base de um eletrodo com forma de disco. (c) Vista da base de um eletrodo do tipo anel-disco.

25D VOLTAMETRIA CÍCLICA[9]

Em voltametria cíclica, a resposta da corrente de um eletrodo estacionário e pequeno em uma solução sem agitação é excitada por um potencial de onda triangular, como a mostrada na Figura 25-19. Neste exemplo, o potencial varia, inicialmente, de forma linear, de +0,8 V a –0,15 V contra um eletrodo de calomelano saturado e, então, a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao seu valor original de +0,8 V. A velocidade de varredura em qualquer direção é de 50 mV/s. Esse ciclo de excitação é repetido várias vezes. Os potenciais nos quais ocorre a reversão (neste caso, –0,15 e +0,8 V) são chamados *potenciais de inversão*. O intervalo de potenciais de inversão escolhido para um dado experimento é aquele no qual ocorre a oxidação ou a redução controlada por difusão de um ou mais analitos. A direção da varredura inicial pode ser tanto negativa, como mostrado, ou positiva, dependendo da composição da amostra (uma varredura na direção dos potenciais mais negativos é chamada *varredura direta*, e na direção oposta é chamada de *varredura reversa*). Geralmente, os tempos de ciclos variam de 1 s ou menos até 100 s ou mais. Neste exemplo, o tempo de duração de um ciclo foi de 40 s.

A Figura 25-20 mostra a resposta de corrente quando uma solução que é 6 mM em $K_3Fe(CN)_6$ e 1 M em KNO_3 é sujeita ao sinal de excitação cíclica mostrado na Figura 25-19. O eletrodo de trabalho usado foi um microeletrodo estacionário de platina e o eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado. No potencial inicial de +0,8 V, foi observada uma pequena corrente anódica que decresceu imediatamente a zero conforme prosseguiu a varredura. Essa corrente inicial negativa vem da oxidação da água para formar oxigênio (em potenciais mais positivos, essa corrente rapidamente aumenta e torna-se grande, em cerca de +0,9 V). Nenhuma corrente é observada entre um potencial de +0,7 e +0,4 V porque, nesse intervalo de potencial, nenhuma espécie que possa ser oxidada ou reduzida está presente. Quando o potencial torna-se menos positivo, +0,4 V, se desenvolve-se uma corrente catódica (ponto *B*) devido à

[9] Para revisões resumidas veja P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 1983, *60*, 702; D. H. Evans, K. M. O'Connell, T. A. Petersen, and M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, 1983, *60*, 290.

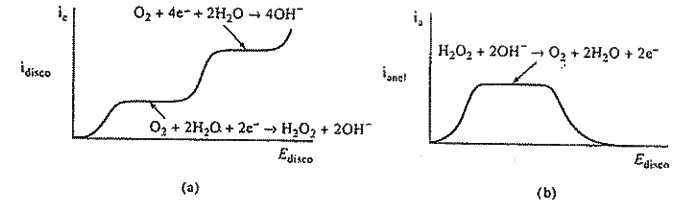


Figura 25-18 Corrente de (a) disco e (b) anel para a redução de oxigênio em eletrodo rotatório tipo anel-disco (*de* Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, *P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., p. 117. New York: Marcel Dekker, 1984; com permissão*)

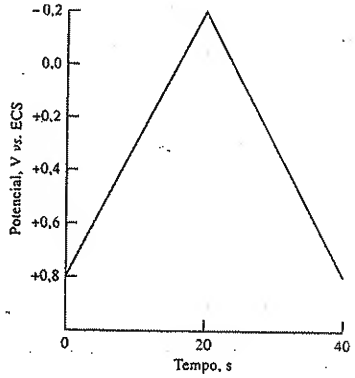


Figura 25-19 Sinal de excitação de voltametria cíclica usado para obter o voltamograma da Figura 25-20.

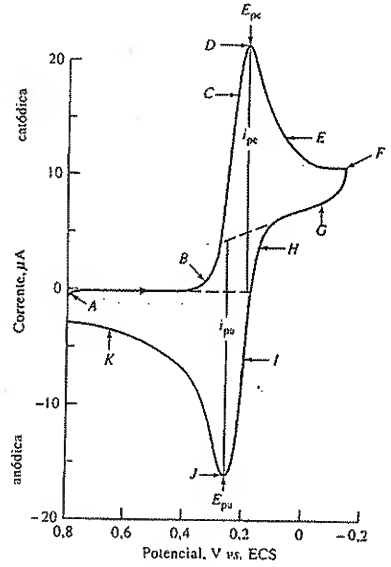


Figura 25-20 Voltamograma cíclico para solução de $K_3Fe(CN)_6$ 6,0 mM e KNO_3 1,0 M (*de P. T. Kissinger and W. H. Heineman, J. Chem. Educ., 1983, 60, 702; com permissão*)

redução do íon hexacianoferrato(III) a hexacianoferrato(II). A reação no cátodo é então

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$$

Ocorre um rápido aumento na corrente na região de *B* a *D* conforme a concentração superficial de $Fe(CN)_6^{3-}$ fica cada vez menor. A corrente no pico tem dois componentes. Um é o pico de corrente inicial necessário para ajustar a concentração superficial do reagente à sua concentração de equilíbrio, dada pela equação de Nernst. O segundo é a corrente controlada por difusão normal. A primeira corrente decai então rapidamente (pontos *D* a *F*) conforme a camada de difusão estende-se a distâncias cada vez maiores da superfície do eletrodo (veja também a Figura 25-7a). No ponto −0,15 V (*F*), a direção de varredura é trocada. Mas a corrente continua a ser catódica, mesmo que a varredura vá em direção a potenciais mais positivos porque os potenciais ainda são negativos o suficiente para reduzir o $Fe(CN)_6^{3-}$. Quando o potencial torna-se positivo o suficiente para impedir que a redução de $Fe(CN)_6^{3-}$ ocorra, a corrente vai para zero e torna-se anódica. A corrente anódica resulta da reoxidação do $Fe(CN)_6^{4-}$ acumulado perto da superfície durante a varredura direta. Essa corrente anódica apresenta um máximo e decresce conforme o $Fe(CN)_6^{4-}$ é usado na reação anódica.

Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são o potencial do pico catódico E_{pc}, o potencial do pico anódico E_{pa}, a corrente de pico catódico i_{pc}, e a corrente de pico anódico i_{pa}. A Figura 25-20 ilustra como esses parâmetros são estabelecidos. Para uma reação reversível de eletrodo, as correntes de picos catódico e anódico são aproximadamente iguais em valor absoluto mas de sinais opostos e a diferença entre os picos de potenciais é 0,0592/*n*, onde *n* é o número de elétrons envolvidos na semi-reação.

O principal uso de voltametria cíclica é como ferramenta para estudos fundamentais e de diagnóstico que fornecem informação qualitativa sobre processos eletroquímicos em várias condições. Como exemplo, vamos considerar o voltamograma cíclico do inseticida agrícola parathion mostrado na Figura 25-21.[10] Neste caso, os potenciais de inversão estão em torno de −1,2 V e +0,3 V. Entretanto, a varredura inicial direta começou em 0,0 V e não +0,3 V. Foram observados três picos. O primeiro pico catódico (*A*) resulta de uma redução de quatro elétrons do parathion para dar um derivado de hidroxilamina:

$$\phi NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \phi NHOH + H_2O \qquad (25\text{-}16)$$

O pico anódico em *B* vem da oxidação da hidroxilamina a um derivado nitroso durante a varredura reversa. A reação de eletrodo é

$$\phi NHOH \rightarrow \phi NO + 2H^+ + 2e^- \qquad (25\text{-}17)$$

O pico catódico em *C* resulta da oxidação do composto nitroso para hidroxilamina como mostrado pela equação

$$\phi NO + 2e^- + 2H^+ \rightarrow \phi NHOH \qquad (25\text{-}18)$$

Voltamogramas cíclicos para amostras autênticas de dois intermediários confirmaram as identidades dos compostos responsáveis pelos picos *B* e *C*.

A voltametria cíclica, mesmo quando não usada em análises quantitativas rotineiras, tornou-se uma ferramenta importante para o estudo de mecanismos e velocidades de processos de oxidação/redução, particularmente em sistemas orgânicos e metalorgânicos. Esse método é normalmente a primeira técnica selecionada para a investigação de um sistema que pode ser tratado eletroquimicamente. Freqüentemente, os voltamogramas cíclicos revelarão a presença de intermediários em reações de oxidação/redução (por exemplo, ver a Figura 25-21). Geralmente usa-se platina na construção de microeletrodos para essa técnica.

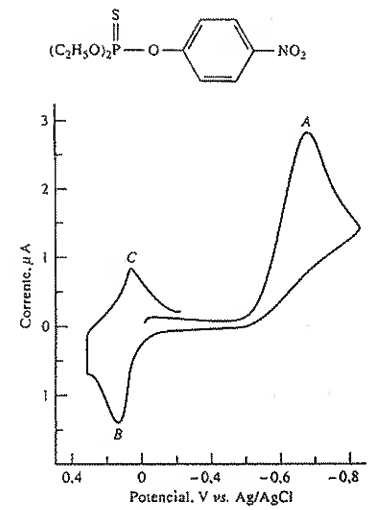


Figura 25-21 Voltamograma cíclico do inseticida parathion em tampão pH 5 de acetato de sódio 0,5 M, 50% em etanol. Eletrodo de mercúrio de gota pendente. Velocidade de varredura: 200 mV/s (*de W. R. Heineman and P. T. Kissinger,* Amer. Lab., *1982 (11), 34. Copyright 1982 by International Scientific Communications, Inc*)

25E POLAROGRAFIA

A polarografia foi o primeiro tipo de voltametria inventado e usado. Ela difere da voltametria hidrodinâmica em dois aspectos. Primeiro, evita a convecção e segundo, um eletrodo gotejante de mercúrio, como o mostrado na Figura 25-3c, é usado como eletrodo de trabalho. Uma conseqüência da primeira diferença é que as correntes limites polarográficas são controladas somente por difusão, em vez de difusão e convecção. Como a convecção está ausente, as correntes limites polarográficas são geralmente uma ou mais ordens de grandeza menores dos que as correntes limites hidrodinâmicas.

[10] Esta discussão e os voltamogramas são de W. R. Heineman and P. T. Kissinger, *Amer. Lab.*, 1982 (11), 29.

25E-1 Polarografia de Varredura Linear

Inicialmente, os métodos polarográficos estavam baseados em medidas de corrente em função do potencial aplicado a um eletrodo gotejante de mercúrio. Na maioria dos experimentos, esse eletrodo era preso ao terminal negativo de uma fonte contínua e o potencial dessa fonte era aumentado linearmente até que a corrente aumentasse exponencialmente em conseqüência da redução do solvente ou do eletrólito suporte.

Correntes Polarográficas

A corrente em uma célula contendo um eletrodo gotejante sofre flutuações periódicas correspondentes, em freqüência, à velocidade de gotejamento. Conforme uma gota se desaloja do capilar, a corrente cai para zero (veja Figura 25-22). Ela então aumenta rapidamente conforme a área do eletrodo cresce, devido à superfície maior na qual a difusão pode ocorrer. A *corrente média* é a corrente hipotética *constante* que, no tempo *t* de formação da gota, produziria a mesma quantidade de carga que a corrente flutuante produz durante o mesmo período de tempo. Para determinar a corrente média, é necessário reduzir as grandes flutuações na corrente usando um filtro passa baixa (Seção 2B-5) ou fazendo

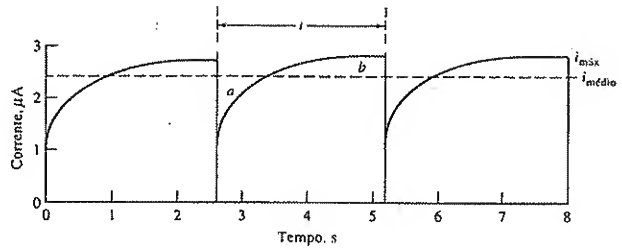


Figura 25-22 Efeito do crescimento da gota na corrente polarográfica. Para $i_{médio}$, área a = área b e $i_{médio} \approx 6/7\ i_{máx}$.

amostragens de corrente próximo do final de cada gota, situação em que a mudança na corrente com o tempo é relativamente pequena. Como mostrado na Figura 25-23, a curva *A*, um filtro passa-baixa limita as oscilações a uma magnitude razoável. A corrente média (ou alternativamente, a corrente máxima) é então rapidamente determinada, uma vez que o tempo de gotejamento *t* seja reprodutível. Observe o efeito de gotas irregulares na parte superior da curva *A*, provocadas provavelmente por vibração do equipamento.

Polarogramas

A Figura 25-23 mostra dois polarogramas, um para uma solução 1,0 M em ácido clorídrico e 5×10^{-4} M em íon cádmio (curva *A*) e o outro é para o ácido na ausência do íon cádmio (curva *B*). A onda polarográfica da curva *A* vem da reação

$$Cd^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg) \qquad (25\text{-}19)$$

onde Cd(Hg) representa o elemento cádmio dissolvido no mercúrio, resultando em um amálgama. O aumento acentuado da corrente em cerca de –1 V em ambos os polarogramas é causado pela redução dos íons hidrogênio gerando hidrogênio. A análise do polarograma do eletrólito suporte sozinho revela que uma pequena corrente, chamada de *corrente residual*, está presente na célula, mesmo na ausência de íons cádmio.

Da mesma forma que na voltametria hidrodinâmica, são observadas correntes limites quando a magnitude da corrente é restringida pela velocidade na qual o analito é trazido para a superfície do eletrodo. Entretanto, em polarografia, o único mecanismo de transporte de massa é a difusão e, por essa razão, correntes limites polarográficas são geralmente chamadas de *correntes de difusão* e indicadas pelo símbolo i_d. Como mostrado na Figura 25-23, a corrente de difusão é a diferença entre a corrente limite e a corrente residual. A corrente de difusão é diretamente proporcional à concentração do analito.

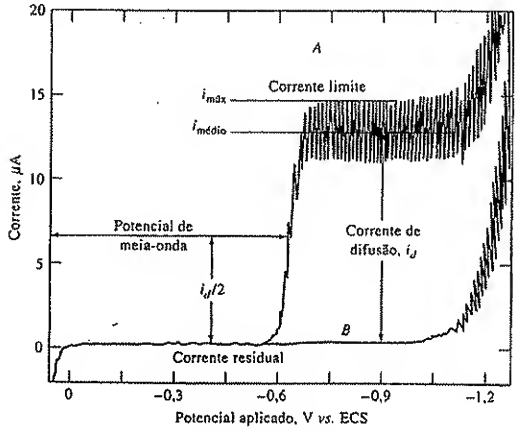


Figura 25-23 Polarogramas para (*A*) solução HCl 1 M e 5×10^{-4} M em Cd^{2+} e (*B*) solução HCl 1 M (*de D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts Jr., Experimental Electrochemistry for Chemists, 2nd ed., p. 59. New York: Wiley, 1995. Reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc.*)

Corrente de Difusão em Eletrodos Gotejantes

Na dedução de uma equação para correntes de difusão polarográficas, é necessário levar em conta a velocidade de crescimento do eletrodo esférico, que está relacionada com o tempo de gotejamento *t* em segundos e com a velocidade, em mg/s, do fluxo de mercúrio através do capilar *m*, e o coeficiente de difusão do analito *D* em cm^2/s. Essas variáveis estão relacionadas na *equação de Ilkovic*

$$(i_d)_{máx} = 706\, nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

onde $(i_d)_{máx}$ é a corrente máxima em microampères e *c* é a concentração do analito em *milimols por litro*. Para se obter uma expressão para a corrente média em vez da máxima, a constante, nas equações que se seguem, torna-se 607 e não mais 706. Isto é,

$$(i_d)_{médio} = 607\, nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (25\text{-}20)$$

Observe que tanto a corrente máxima como a média podem ser usadas em polarografia quantitativa.

O produto $m^{2/3}t^{1/6}$ na equação de Ilkovic, denominado *constante do capilar*, descreve a influência das características do eletrodo gotejante sobre a corrente de difusão. Tanto *m* como *t* são facilmente determinados experimentalmente. É então possível a comparação entre as correntes de difusão de diferentes capilares.

Correntes Residuais

A Figura 25-24 mostra uma curva de corrente residual (obtida em alta sensibilidade) de uma solução 0,1 M de ácido clorídrico. Essa corrente tem duas fontes. A primeira é a redução de traços de impureza que constantemente estão presentes na solução do branco. As espécies que contribuem são pequenas quantidades de oxigênio dissolvido, íons de metais pesados da água destilada e impurezas presentes nos sais usados como eletrólito suporte.

Um segundo componente da corrente residual é a chamada *corrente capacitiva* ou *de carga*, resultante de um fluxo de elétrons que carrega as gotículas de mercúrio com relação à solução. Essa corrente pode ser negativa ou positiva. Em potenciais mais negativos do que –0,4 V, um excesso de elétrons da fonte de corrente contínua fornece carga negativa para a superfície de cada gota. Esses elétrons em excesso caem na solução quando a gota se solta. Uma vez que cada nova gota é carregada conforme se forma, surge uma corrente pequena mas contínua. Em potenciais aplicados menos negativos que cerca de –0,4 V, o mercúrio tende a ser positivo com relação à solução. Então, conforme cada gota é formada, elétrons são repelidos da superfície para dentro do mercúrio, resultando em uma corrente negativa. Em torno de –0,4 V, a superfície do mercúrio está descarregada e a corrente de carga é zero. A corrente de carga é um tipo de *corrente não-faradaica* (veja Seção 22A-3) no sentido em que a carga é conduzida através da interface eletrodo/solução sem ser acompanhada de um processo de oxidação/redução.

Em último caso, a precisão e a sensibilidade do método polarográfico depende da magnitude da corrente residual não-faradaica e da exatidão com a qual a correção de seu efeito pode ser determinada.

Comparação entre Eletrodos Gotejantes e Planos Estacionários

Como indicado na Seção 25B-3, as correntes constantes não são obtidas em um eletrodo plano em períodos razoáveis de tempo porque os gradientes de concentração fora da superfície do eletrodo mudam constantemente com o tempo. Ao contrário, o eletrodo gotejante apresenta correntes constantes e reprodutíveis, instantaneamente depois do ajuste da voltagem aplicada. Esse comportamento representa uma

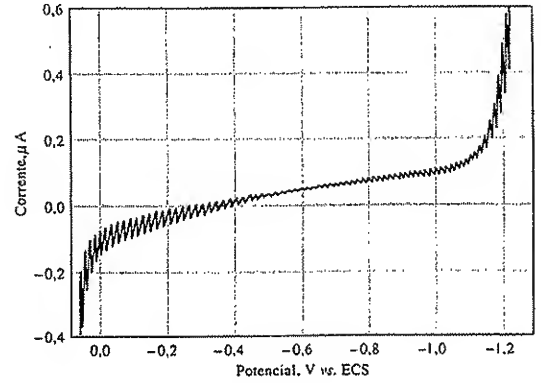


Figura 25-24 Curva de corrente residual de uma solução HCl 0,1 M.

vantagem do eletrodo gotejante de mercúrio que foi importante para o seu amplo uso no início da voltametria.

A obtenção rápida de correntes constantes vem da natureza altamente reprodutível do processo de formação das gotas e do fato, igualmente importante, da solução na área do eletrodo tornar-se homogênea cada vez que uma gota cai do capilar. Assim, desenvolve-se um gradiente de concentração somente durante o breve tempo de vida da gota. Como observado, variações na corrente devido a um aumento da superfície ocorrem a cada tempo de vida da gota. Variações no gradiente de difusão *dc/dx* também ocorrem neste período. Mas essas variações são inteiramente reprodutíveis, levando a correntes também altamente reprodutíveis.

Efeito da Formação de Complexos sobre Ondas Polarográficas

Já vimos (Seção 22C-10) que o potencial de oxidação ou redução de um íon metálico é grandemente afetado pela presença de espécies que formam complexos com aquele íon. Portanto, não surpreende que efeitos similares sejam observados com potenciais de meia-onda polarográficos. Os dados da Tabela 25-1 mostram claramente que o potencial de meia-onda para a redução de um complexo metálico é geralmente mais negativo do que o potencial para redução do íon metálico correspondente na forma não-complexada. Na verdade, esse deslocamento para potenciais mais negativos permite a elucidação da composição do íon complexo e a determinação da sua constante de formação *uma vez que a reação seja reversível*. Assim, para as reações

$$M^{n+} + Hg + ne^- \rightleftharpoons M(Hg)$$

e

$$M^{n+} + xA^- \rightleftharpoons MA_x^{(n-x)+}$$

Lingane[11] deduziu a seguinte relação entre as concentrações molares do ligante c_L e o deslocamento do potencial de meia-onda devido à presença dele:

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0{,}0592}{n}\log K_f - \frac{0{,}0592x}{n}\log c_L \quad (25\text{-}21)$$

onde $(E_{1/2})_c$ e $E_{1/2}$ são, respectivamente, os potenciais de meia-onda para os cátions nas formas complexada e não-complexada, K_f é a constante de formação do complexo e x é a razão molar entre o agente complexante e o cátion.

A Equação 25-21 torna possível determinar a fórmula do complexo. Assim, um gráfico do potencial de meia-onda contra $\log c_L$ para várias concentrações do ligante fornece uma linha reta, cuja inclinação é $0{,}0592x/n$. Se n for conhecido, a razão, x, entre ligante e íon metálico pode ser facilmente calculada. A Equação 25-21 pode então ser usada para calcular K_f.

Vantagens e Desvantagens do Eletrodo Gotejante de Mercúrio

No passado, o eletrodo gotejante de mercúrio era o microeletrodo mais usado na voltametria devido às suas características únicas. A primeira é a sobrevoltagem excepcionalmente alta associada à redução de íons hidrogênio. Em conseqüência, íons metálicos, como zinco e cádmio, podem ser depositados em soluções ácidas, mesmo que seus potenciais termodinâmicos indiquem que a deposição desses metais sem formação de hidrogênio seja impossível. Uma segunda vantagem é que uma nova superfície metálica é gerada continuamente, deixando o comportamento do eletrodo independente do seu passado. Ao contrário, eletrodos metálicos sólidos são notórios por seu comportamento irregular, relacionado com impurezas adsorvidas ou depositadas. Uma terceira característica pouco usual do eletrodo gotejante, e que já foi descrita aqui, é que correntes reprodutíveis na média são obtidas *imediatamente* em qualquer potencial, independentemente desse potencial ser atingido a partir de valores iniciais baixos ou altos.

Uma limitação séria do eletrodo gotejante é a facilidade com que o mercúrio é oxidado. Essa propriedade limita severamente o uso do eletrodo como ânodo. Em potenciais maiores do que +0,4 V, ocorre a formação de mercúrio(I), originando uma onda que mascara as curvas de outras espécies que podem sofrer oxidação. Na presença de íons que formam precipitados ou complexos com mercúrio(I), esse comportamento ocorre mesmo em potenciais ainda mais baixos. Por exemplo, na Figura 25-23, o início de uma onda anódica pode ser visto em 0 V devido à reação

$$2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$$

Ocasionalmente, essa onda anódica pode ser usada para a determinação de cloreto.

Uma outra desvantagem importante do eletrodo gotejante de mercúrio é a corrente residual não-faradaica ou corrente de carga, que limita a sensibilidade do método clássico a concentrações em torno de 10^{-5} M. Em concentrações mais baixas, a corrente residual costuma ser maior do que a corrente de difusão, uma situação que impede medidas exatas desta última. Como ainda veremos, atualmente há métodos disponíveis para melhorar os limites de detecção em uma ou duas ordens de magnitude.

Finalmente, o eletrodo gotejante de mercúrio é incômodo para usar e tende a apresentar problemas de funcionamento por sujeira acumulada que ocasiona entupimento. Um outro aspecto indesejável do eletrodo gotejante de mercúrio é que freqüentemente ele produz máximos de corrente como os mostrados na Figura 25-25. Embora a causa desses máximos não seja completamente compreendida, são conhecidos muitos métodos empíricos para eliminá-los. Geralmente, a adição de traços de substâncias de alto peso molecular, tais como gelatina, Triton X-100 (um produto comercial que é tensoativo ou agente ativador de superfície), vermelho de metila ou outros corantes, fazem desaparecer o máximo. Deve ser tomado muito cuidado para evitar o uso de grandes quantidades desses reagentes porque o excesso pode reduzir a magnitude da corrente de difusão. A quantidade adequada de supressor deve ser determinada por tentativa e erro. A quantidade necessária varia bastante de analito para analito.

Polarografia por Amostragem de Corrente (TAST)

Uma modificação simples da técnica clássica de polarografia, e que foi incorporada nos instrumentos de voltametria modernos, envolve a medida da corrente somente por um período próximo do final do tempo de vida de cada gota. Neste caso, um pequeno martelo mecânico é geralmente usado para cortar a gota depois de um intervalo de tempo altamente reprodutível (usualmente 0,5 a 5 s). Devido a essa característica, o método é chamado, às vezes, de polarografia tipo *tast* (da palavra alemã *tasten* que significa tocar). *Polarografia por amostragem de corrente* é uma expressão mais descritiva do que polarografia tast e por isso é preferível, apesar de que outros dispositivos, além do martelo mecânico, serem atualmente usados para destacar a gota (por exemplo, veja a Figura 25-3d).

A Figura 25-26 compara os aspectos de polarogramas clássico e por amostragem de corrente. Para obter este último, o potencial foi varrido linearmente em 5 mV/s. Entretanto, em vez de registrar continuamente a corrente, foram feitas amostragens por períodos de 5 ms exatamente antes do final de cada gota. Entre os períodos de amostragem, o registrador foi mantido no seu último nível de corrente por meio de um circuito do tipo de amostragem-retenção. Como fica claro na figura, a maior vantagem da amostragem da corrente é que ela reduz substancialmente as grandes flutuações de corrente, devido ao contínuo crescimento e à queda das gotas, que ocorre com o eletrodo gotejante. Observe na Figura 25-22 que a corrente perto do final da vida de uma gota é aproximadamente constante e apenas esta corrente é registrada na técnica de amostragem de corrente. O resultado é uma curva suavizada que consiste de uma série de passos, significantemente menores do que as flutuações de corrente encontradas em polarografia normal. As melhoras na precisão e no limite de detecção obtidos somente pela amostragem infelizmente não são tão grandes como seria desejável. Por exemplo, Bond e Canterford[12] mostraram que os limites de detecção para cobre seriam re-

[11] J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, 1941, *29*, 1.

TABELA 25-1 Efeito de Agentes Complexantes sobre Potenciais Polarográficos de Meia-Onda com Eletrodo Gotejante de Mercúrio

Íon	Meio Não-complexante	KCN 1 M	KCl 1 M	NH_3 1 M, NH_4Cl 1 M
Cd^{2+}	−0,59	−1,18	−0,64	−0,81
Zn^{2+}	−1,00	NR*	−1,00	−1,35
Pb^{2+}	−0,40	−0,72	−0,44	−0,67
Ni^{2+}	–	−1,36	−1,20	−1,10
Co^{2+}	–	−1,45	−1,20	−1,29
Cu^{2+}	+0,02	NR*	+0,04	−0,24
			−0,22	−0,51

* Nenhuma redução ocorre antes do envolvimento do eletrólito suporte.

Biblioteca Central/UEPB

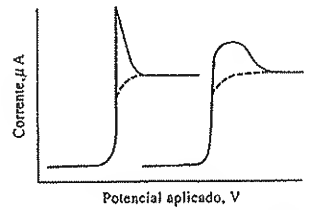


Figura 25-25 Máximo de corrente típico com eletrodo gotejante de mercúrio.

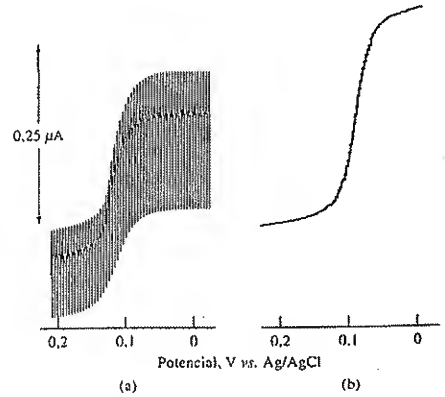


Figura 25-26 Comparação entre as ondas polarográficas (a) clássica e (b) por amostragem de corrente, para solução Cu^{2+} 1×10^{-4} M em $NaNO_3$ 1 M (*reimpresso com permissão de A. M. Bond and D. R. Canterford,* Anal. Chem., *1972*, 44, *721. Copyright 1972 American Chemical Society*)

duzidos de cerca de 3×10^{-6} M na polarografia convencional para 1×10^{-6} M com o método de amostragem de corrente, uma mudança para melhor, porém pequena.

25E-2 Métodos Voltamétricos e Polarográficos de Pulso

Por volta de 1960, a polarografia de varredura linear deixou de ser uma ferramenta analítica importante na maioria dos laboratórios. A razão para o declínio no uso dessa técnica uma vez tão popular não se deveu somente ao surgimento de vários métodos espectroscópicos mais convenientes mas também devido a desvantagens inerentes do método, incluindo lentidão, equipamentos inconvenientes e, principalmente, limites de detecção pobres. Essas limitações foram compensadas nos métodos pulsados e com o desenvolvimento de eletrodos, tais como os mostrados na Figura 25-3d. Discutiremos as duas técnicas pulsadas mais importantes, a *polarografia de pulso diferencial* e a *polarografia de onda quadrada*. Ambos os métodos têm sido aplicados com eletrodos que não o eletrodo gotejante de mercúrio e, neste caso, os procedimentos são chamados *voltametria de onda quadrada* e *diferencial*. A idéia atrás dos métodos polarográficos de pulso é medir a corrente no momento em que a diferença entre a curva faradaica desejada e a curva da corrente de carga capacitativa interferente é grande.

Polarografia de pulso Diferencial

A Figura 25-27 mostra os dois sinais de excitação mais comuns empregados em equipamentos comerciais de polarografia de pulso diferencial. O primeiro (27a), que é usado em equipamentos analógicos, é obtido pela superposição de um pulso periódico sobre uma varredura linear. O segundo (27b), que é comumente usado em equipamentos digitais, envolve a combinação de um pulso de saída com um sinal em degrau. Nos dois casos, um pulso de 50 mV é aplicado durante os últimos 50 ms de vida de uma gota de mercúrio. Neste caso, para sincronizar o pulso com a gota, esta é destacada no momento apropriado por um mecanismo especial.

Como mostrado na Figura 25-27, duas medidas de corrente são feitas alternadamente – uma (em S_1) que é 16,7 ms antes do pulso cc e outra (em S_2), 16,7 ms depois, no final do pulso. A *diferença na corrente por pulso* (Δi) é registrada em função do aumento linearmente crescente da voltagem. O resultado é uma curva diferencial (ver Figura 25-28) que consiste de um máximo cuja altura é diretamente proporcional à concentração. Para uma reação reversível, o pico de potencial é aproximadamente igual ao potencial-padrão da semi-reação.

Uma vantagem do polarograma tipo derivada é que máximos individuais podem ser observados para substâncias com potenciais de meia-onda que diferem entre si por valores pequenos como 0,04 a 0,05 V. Ao contrário, as polarografias clássica e de pulso normal requerem uma diferença de potencial de cerca de 0,2 V para resolução das ondas. Mais importante, entretanto, é que a polarografia de pulso diferencial aumenta a sensibilidade do método polarográfico, conforme está ilustrado na Figura 25-29. Observe que um polarograma clássico para uma solução que contém 180 ppm do antibiótico tetraciclina fornece duas curvas dificilmente distinguíveis. Diferentemente, a polarografia de pulso diferencial fornece picos bem-definidos em um nível de concentração que é 2×10^{-3} do valor para a onda clássica, ou seja, 0,36 ppm. Observe também que a escala de corrente para Δi está em nanoampères. Geralmente os limites de detecção com polarografia de pulso diferencial são duas ou três ordens de magnitude mais baixa do que a polarografia clássica e caem no intervalo de 10^{-7} a 10^{-8} M.

A maior sensibilidade da polarografia de pulso diferencial pode ser atribuída a duas fontes. A primeira é um aumento da corrente faradaica e a segunda é um decréscimo na corrente de carga capacitiva não-faradaica. Para a primeira, vamos considerar os eventos que devem ocorrer na camada superficial em torno de um eletrodo quando o potencial é subitamente aumentado em 50 mV. Se uma espécie reativa estiver presente nesta camada, haverá um pico de corrente que abaixa a concentração do reagente ao valor demandado pelo novo potencial (veja Figura 25-6b). Entretanto, conforme a concentração se aproxima da concentração de equilíbrio para o potencial, a corrente decai até um

[12] A. M. Bond and D. R. Canterford, *Anal. Chem.*, 1972, *44*, 721.

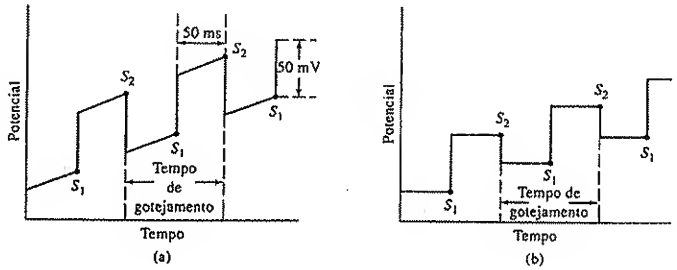


Figura 25-27 Sinais de excitação para polarografia de pulso diferencial.

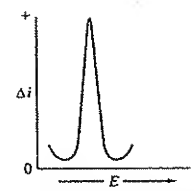


Figura 25-28 Voltamograma de um experimento de polarografia de pulso diferencial. Aqui, $\Delta_i = i_{S_2} - i_{S_1}$. (veja Figura 25-27)

nível que seja o suficiente para compensar a difusão; isto é, para a corrente controlada por difusão. Em polarografia clássica, o pico inicial de corrente não é observado porque a escala de tempo da medida é longa em relação ao tempo de vida da corrente instantânea. Por outro lado, na polarografia de pulso, a medida de corrente é feita antes que o pico tenha decaído completamente. Assim, a corrente medida contém tanto o componente controlado por difusão como um componente relacionado com a redução da camada superficial à concentração requerida pela expressão de Nernst. A corrente total é, tipicamente, várias vezes maior do que a corrente de difusão. Deve- se observar que, quando a gota se destaca, a solução torna-se novamente homogênea com relação ao analito. Assim, em uma dada voltagem, um pico de corrente idêntico acompanha cada pulso de voltagem.

Quando o pulso de potencial é aplicado pela primeira vez ao eletrodo, também ocorre um pico de corrente não-faradaica conforme a carga da gota aumenta. Essa corrente, entretanto, decai exponencialmente com o tempo e aproxima-se de zero próximo do final da vida de uma gota, quando a sua superfície está mudando muito pouco (veja Figura 25-22). Assim, por medidas de corrente apenas nesse momento, a corrente residual não-faradaica é grandemente reduzida e a relação sinal-ruído é maior. O resultado é o aumento de sensibilidade.

Equipamentos confiáveis para polarografia de pulso diferencial estão disponíveis atualmente no comércio a preços razoáveis. O método tem se tornado o procedimento polarográfico analítico mais usado e é útil principalmente na determinação da concentração de traços de íons de metais pesados.

Polarografia de Onda Quadrada[13]

A polarografia de onda quadrada é um tipo de polarografia de pulso que oferece a vantagem de grande velocidade e alta sensibilidade. Um voltamograma completo é obtido em menos de 10 ms. Com um eletrodo gotejante de mercúrio, a varredura é feita durante os últimos poucos milissegundos de vida de uma única gota quando a corrente de carga é essencialmente constante. A voltametria de onda quadrada também tem sido usada com eletrodos de gota pendente e com detectores cromatográficos.

A Figura 25-30c mostra o sinal de excitação na voltametria de onda quadrada obtida por superposição do trem de pulsos mostrado em 25-30b sobre o sinal em degrau de 25-30a. A duração de cada degrau e o período dos pulsos (τ) são idênticos e comumente da ordem de 5 ms. O passo de

[13] Para mais informações sobre voltametria de onda quadrada, veja J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 101A.

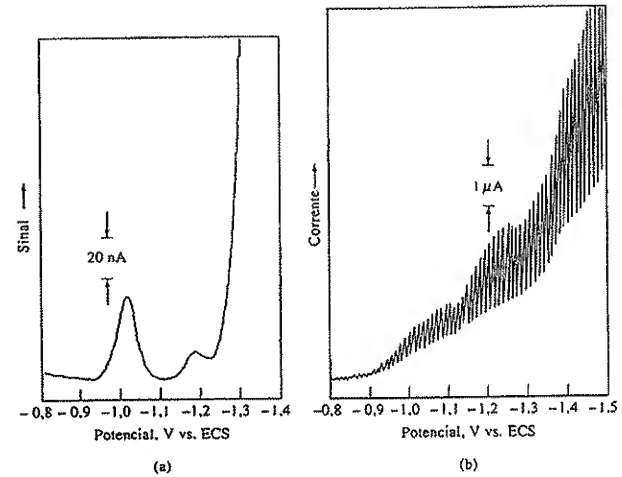


Figura 25-29 (a) Polarograma de pulso diferencial: 0,36 ppm de tetraciclina-HCl em tampão de acetato 0,1 M e pH 4, polarógrafo PAR Modelo 174, eletrodo gotejante de mercúrio, amplitude de pulso de 50 mV, gotejamento 1 s. (b) Polarograma de corrente contínua: 180 ppm de tetraciclina-HCl em tampão de acetato 0,1 M e pH 4, condições similares (*reproduzida com permissão de J. B. Flato*, Anal. Chem., *1972, 44(11), 75A. Copyright 1972 American Chemical Society*)

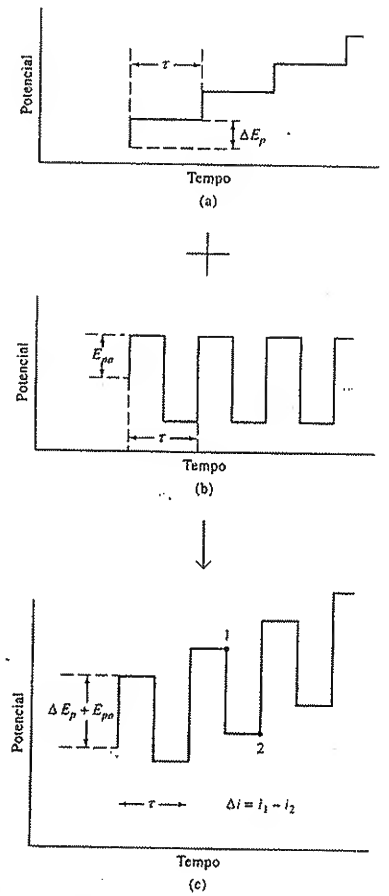


Figura 25-30 Geração de sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. O sinal em degraus de (a) é adicionado ao trem de pulsos de (b) para dar um sinal de excitação de onda quadrada em (c). A resposta de corrente Δ_i é igual à corrente no potencial 1 menos a corrente no potencial 2.

potencial em cada degrau ΔE_p é tipicamente de 10 mV. A magnitude do pulso $2E_{pa}$ costuma ser de 50 mV. Operando nessas condições, o que corresponde a uma freqüência de pulso de 200 Hz, uma varredura de 1 V requer 0,5 s. Para uma reação de redução reversível, o tamanho do pulso é grande o suficiente para que a oxidação do produto formado no pulso direto ocorra durante o pulso reverso. Assim, como mostrado na Figura 25-31, o pulso direto produz uma corrente catódica i_1 e o pulso reverso produz uma corrente anódica i_2. Normalmente, a diferença nessas correntes Δi é lançada em gráfico gerando os voltamogramas e é diretamente proporcional à concentração; o potencial do máximo corresponde ao potencial de meia-onda polarográfico. Devido à velocidade da medida, é possível e prático aumentar a precisão das análises fazendo uma média dos sinais obtidos em várias varreduras voltamétricas. Os limites de detecção para a voltametria de onda quadrada relatados são da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} M.

Equipamentos comerciais para voltametria de onda quadrada foram, recentemente, disponibilizados por vários fabricantes e, conseqüentemente, parece que esta técnica ganhou uso considerável para análises de espécies orgânicas e inorgânicas. Também foi sugerido que a voltametria de onda quadrada pode ser usada em detectores para cromatografia líquida de alta eficiência.

25E-3 Aplicações da Polarografia

No passado, a polarografia de varredura linear foi usada para a determinação quantitativa de uma ampla variedade de espécies orgânicas e inorgânicas, inclusive moléculas de interesse bioquímico e biológico. Atualmente, os métodos de pulso suplantaram o método clássico quase completamente devido à maior sensibilidade, conveniência e seletividade. Geralmente, aplicações quantitativas estão baseadas em curvas de calibração nas quais as alturas dos máximos são lançadas em gráfico em função da concentração do analito. Em algumas situações, emprega-se o método de adição de padrão no lugar de curvas de calibração. Em ambos os casos, é essencial que a composição dos padrões seja o mais próxima possível da composição da amostra, com relação às concentrações de eletrólitos e pH. Quando isto é feito, podem ser atingidas precisões e exatidões relativas no intervalo de 1 a 3%.

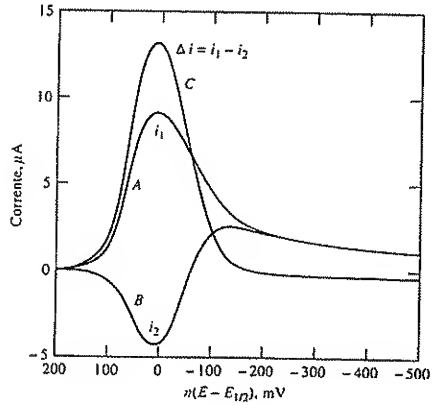


Figura 25-31 Resposta de corrente para reação reversível ao sinal de excitação da Figura 25-30. *A*: corrente direta i_1. *B*: corrente reversa i_2. *C*: diferença de corrente $i_1 - i_2$ *(reproduzida com permissão de J. J. O'Dea, J. Osteryoung, and R. A. Osteryoung,* Anal. Chem., *1981, 53, 695; copyright 1981 American Chemical Society.)*

Aplicações Inorgânicas

O método polarográfico é amplamente aplicável na análise de substâncias inorgânicas. A maioria dos cátions metálicos, por exemplo, é reduzida no eletrodo gotejante. Mesmo os metais alcalinos e alcalino terrosos sofrem redução, desde que o eletrólito suporte não reaja nos altos potenciais necessários. Neste caso, haletos de tetralquilamônio são eletrólitos úteis devido aos seus altos potenciais de redução.

O sucesso da determinação polarográfica de cátions freqüentemente depende do eletrólito suporte usado. Para auxiliar nessa seleção, estão disponíveis compilações de dados de potenciais de meia-onda[14]. A escolha criteriosa do ânion costuma melhorar a seletividade do método. Por exemplo, com cloreto de potássio como eletrólito suporte, as ondas para ferro(III) e cobre(II) interferem uma com a outra, mas em meio de fluoreto, o potencial de meia-onda do primeiro é deslocado em cerca de –0,5 V e do segundo em apenas alguns centésimos de volt. A presença de fluoreto resulta então na obtenção de ondas bem-separadas para cada um dos dois íons.

O método polarográfico também é aplicável na análise de ânions inorgânicos, como bromato, iodato, dicromato, vanadato, seleneto e nitrito. Em geral, os polarogramas para essas substâncias são afetados pelo pH da solução porque o íon hidrogênio participa das suas reduções. Conseqüentemente, o pH deve ser fixado por tampões eficazes para que os dados sejam reprodutíveis (veja a próxima seção).

Análise Polarográfica Orgânica

Praticamente desde o seu início, o método polarográfico tem sido usado para estudar e determinar compostos orgânicos com muitas publicações sendo dedicadas a este assunto. Vários grupos funcionais comuns são reduzidos no eletrodo gotejante, tornando possível a determinação de muitos compostos orgânicos[15]. Entretanto, o número de grupos funcionais que podem ser oxidados em um eletrodo gotejante de mercúrio é relativamente limitado porque potenciais anódicos maiores do que +0,4 V (*vs.* SCE) não podem ser empregados devido à oxidação do mercúrio. Todavia, grupos funcionais orgânicos oxidáveis podem ser estudados voltametricamente com microeletrodos de platina, ouro ou carbono.

Efeito do pH nos Polarogramas. Processos eletródicos orgânicos envolvem, de modo geral, íons hidrogênio e a reação típica pode ser representada como

$$R + nH^+ + ne^- \rightleftharpoons RH_n$$

onde R e RH_n são, respectivamente, as formas oxidada e reduzida da molécula orgânica. Potenciais de meia-onda para compostos orgânicos são, portanto, acentuadamente dependentes do pH. Além disso, a alteração do pH pode resultar em uma mudança no produto da reação. Por exemplo, quando benzaldeído é reduzido em uma solução básica, obtém-se uma onda em torno de –1,4 V, atribuível à formação de álcool benzílico:

$$C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_5CH_2OH$$

Entretanto, se o pH for menor que 2, ocorre uma onda em torno de –1,0 V que tem exatamente a metade do tamanho da anterior. Nesse caso, a reação envolve a produção de hidrobenzoína:

$$2C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$$

Em valores intermediários de pH, são observadas duas ondas, indicando a ocorrência de ambas as reações.

Deve-se enfatizar que um processo eletródico que consome ou produz íons hidrogênio irá alterar o pH da solução *na superfície do eletrodo* de modo drástico, a menos que a solução tenha sido bem-tamponada. Estas mudanças afetam o potencial de redução da reação e provocam curvas mal-definidas. Deve-se notar que, nos processos eletródicos que são alterados pelo pH, como no caso do benzaldeído, também se verifica a não-linearidade da relação corrente de difusão/concentração. Assim, em polarografia orgânica, o uso de um bom tamponamento é vital para a geração correntes de difusão e de potenciais de meia-onda reprodutíveis.

Solventes para Polarografia Orgânica. Freqüentemente características de solubilidade ditam o uso de outros solventes que não água pura em polarografia orgânica. Têm sido empregadas misturas aquosas contendo quantidades variáveis de solventes miscíveis, como glicóis, dioxano, acetonitrila, alcoóis, Cellosolve ou ácido acético. Meios anidros, como ácido acético, formamida, dietilamina e etileno glicol também têm sido pesquisados. Os eletrólitos suportes mais freqüentes são sais de lítio ou de tetralquilamônio.

Grupos Funcionais Reativos. Espera-se que compostos orgânicos contendo os grupos funcionais abaixo possam produzir uma ou mais ondas polarográficas.

1. **O grupo carbonila**, incluindo aldeídos, cetonas e quinonas, produzem ondas polarográficas. Em geral, os aldeídos são reduzidos em potenciais mais baixos que as cetonas e a conjugação da ligação dupla da carbonila também resulta em potenciais de meia-onda mais baixos.

[14] Por exemplo, veja *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed. New York: McGraw-Hill, 1963; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak and J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed., p. 102-130. New York: Wiley, 1995.

[15] Para uma discussão detalhada sobre análise polarográfica orgânica, veja P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*. Oxford: Pergamon Press, 1964 e *Topics in Organic Polarography*, P. Zuman, Ed. New York: Plenum Press, 1970.

2. **Certos ácidos carboxílicos** são reduzidos polarograficamente, embora ácidos monocarboxílicos, aromáticos e alifáticos simples não o sejam. Ácidos dicarboxílicos, como o ácido fumárico, maleico ou ftálico, nos quais os grupos carboxila são conjugados um com o outro, geram polarogramas característicos. O mesmo também é verdade com determinados aldeídos e cetonas ácidos.
3. **A maioria dos peróxidos e epóxidos** gera polarogramas.
4. **Grupos nitro, nitroso, aminóxido e azo** são geralmente reduzidos em um eletrodo gotejante.
5. **A maioria dos grupos orgânicos halogenados** produz uma onda polarográfica que resulta da substituição do grupo halogenado por um átomo de hidrogênio.
6. **A ligação dupla carbono/carbono** é reduzida quando conjugada com outra ligação dupla, com anel aromático ou com um grupo insaturado.
7. **Hidroquinonas e mercaptanas** produzem ondas anódicas.

Além desses, muitos grupos orgânicos provocam ondas catalíticas de hidrogênio que podem ser usadas em análise. Estes incluem aminas, mercaptanas, ácidos e compostos heterocíclicos de nitrogênio. Já foram publicadas numerosas aplicações em sistemas biológicos.[16]

25F MÉTODOS DE REDISSOLUÇÃO

Os métodos de redissolução compreendem uma variedade de procedimentos eletroquímicos que têm em comum uma etapa inicial característica[17]. Em todos esses procedimentos, o analito é depositado em um microeletrodo, usualmente a partir de uma solução sob agitação. Depois de um período medido com precisão, a eletrólise é interrompida, cessa-se a agitação e o analito depositado é determinado através de um dos procedimentos voltamétricos descritos na seção anterior. Durante essa segunda etapa na análise, o analito é redissolvido ou retirado do microeletrodo e vem daí o nome associado a estes métodos. Nos *métodos de redissolução anódicos*, o microeletrodo comporta-se como o cátodo durante a etapa da deposição e como ânodo durante a etapa da redissolução, quando o analito é oxidado de volta à sua forma original. Em um *método de redissolução catódico*, o microeletrodo comporta-se como um ânodo durante a etapa da deposição e como um cátodo durante a retirada do analito. A etapa da deposição equivale a uma pré-concentração eletroquímica do analito, isto é, a concentração do analito na superfície do microeletrodo é muito maior que no restante da solução. Devido a essa etapa da pré-concentração, os métodos de redissolução produzem limites de detecção muito mais baixos que os demais procedimentos voltamétricos. Por exemplo, a redissolução anódica com polarografia pulsada pode alcançar limites de detecção da ordem de nanomolar de espécies importantes para o meio ambiente, como Pb^{2+}, Ca^{2+} e Tl^{+}.

A Figura 25-32a ilustra o programa de excitação de voltagem que foi seguido no método de redissolução anódica para a determinação de cádmio e cobre em soluções aquosas destes íons. A voltametria de varredura linear foi usada para completar a análise. Inicialmente, foi aplicado ao microeletrodo um potencial catódico constante de cerca de –1 V, que provoca a redução e deposição de ambos os íons na forma de metal. O eletrodo é mantido nesse potencial por alguns minutos até que uma quantidade significativa dos dois metais tenha se acumulado no eletrodo. Cessa, então, a agitação por, talvez, 30 s enquanto o eletrodo ainda é mantido a –1 V. O potencial do eletrodo diminui (em módulo) então linearmente para valores menos negativos e a corrente na célula é registrada em função do tempo ou do potencial. A Figura 25-32b mostra o voltamograma resultante. Em potencial mais negativo do que –0,6 V, o cádmio começa a ser oxidado, causando um aumento abrupto na corrente. Conforme o depósito de cádmio é consumido, a corrente atinge o máximo e então decresce ao seu nível original. Um segundo pico, da oxidação do cobre, é então observado quando o potencial diminuiu para aproximadamente –0,1 V.

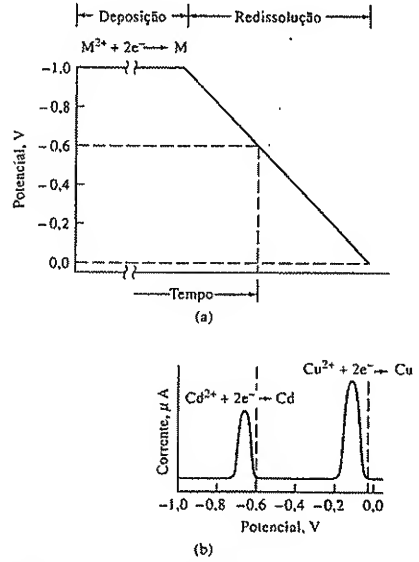


Figura 25-32 (a) Sinal de excitação para determinação de Cd^{2+} e Cu^{2+} por redissolução. (b) Voltamograma de redissolução.

[16] M. Brezina and P. Zuman, *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy*. New York: Interscience, 1958; *Polarography of Molecules of Biological Significance*, W. F. Smyth, Ed. New York: Academic Press, 1979.

[17] Para discussões detalhadas sobre os métodos de redissolução, veja J. Wang, *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Chapter 9. New York: Marcel Dekker, 1980.

As alturas dos dois picos são proporcionais às massas depositadas dos metais.

Os métodos de redissolução são de fundamental importância em trabalhos com traços porque as características de concentração da eletrólise permitem a determinação de quantidades diminutas do analito, com razoável precisão. Assim, a análise de soluções no intervalo de 10^{-6} a 10^{-9} M torna-se factível por métodos simultaneamente simples e rápidos.

25F-1 Etapa da Eletrodeposição

Normalmente, apenas uma fração do analito é depositada durante a etapa da eletrodeposição. Assim, o resultado quantitativo depende não apenas de controle do potencial do eletrodo, mas também de fatores como o tamanho do eletrodo, a duração da deposição e a velocidade de agitação da amostra e das soluções-padrão empregadas na calibração.

Microeletrodos para métodos de redissolução têm sido produzidos de vários materiais que incluem mercúrio, ouro, prata, platina e carbono em várias formas. O eletrodo mais popular é o *eletrodo de gota pendente de mercúrio* (HMDE), que consiste de uma única gota de mercúrio em contato com um fio de platina. Eletrodos de gota pendente estão disponíveis de várias fontes comerciais e consistem de uma microsseringa com um micrômetro para controle exato do tamanho da gota. A gota é então formada na ponta de um capilar, por deslocamento do mercúrio na seringa que dispõe de um controle de saída (veja Figura 25-3b). O sistema mostrado na Figura 25-3d também é capaz de produzir um eletrodo de gota pendente.

Para realizar a determinação de um íon metálico por redissolução anódica, uma nova gota é formada, começa a agitação e é aplicado um potencial uns poucos décimos de volt mais negativo do que o potencial de meia-onda do íon em questão. Permite-se que a deposição ocorra por um tempo cuidadosamente medido e que pode variar de um minuto ou menos para soluções 10^{-7} M até 30 minutos ou mais para soluções 10^{-9} M. Deve-se enfatizar que esses tempos raramente levam à remoção completa dos íons. O período de eletrólise é determinado pela sensibilidade do método empregado finalmente, para completar a análise.

25F-2 Finalização Voltamétrica da Análise

O analito coletado no eletrodo da gota pendente pode ser determinado por vários procedimentos voltamétricos. Por exemplo, em um procedimento de varredura linear anódica, como descrito no início desta seção, a agitação é interrompida por 30 s depois do final da deposição. A voltagem diminui, então, em uma taxa linear fixa, a partir do seu valor original catódico e a corrente anódica resultante é registrada em função da voltagem aplicada. Essa varredura linear produz uma curva do tipo mostrado na Figura 25-32b. Análises desse tipo geralmente estão baseadas em calibração com soluções-padrão dos cátions de interesse. Com razoável cuidado, podem ser obtidas precisões analíticas relativas em torno de 2%.

A maioria dos outros procedimentos voltamétricos descritos na seção anterior também se aplica na etapa de redissolução. A técnica mais usada parece ser a de pulso diferencial anódica. Freqüentemente, esse procedimento gera picos mais estreitos, o que é desejável quando estiverem sendo analisadas misturas. Um outro método para obtenção de picos mais estreitos consiste no uso de um eletrodo de filme de mercúrio. Neste caso, um fino filme de mercúrio é eletrodepositado sobre um microeletrodo inerte, como o de carbono vítreo. Usualmente, a deposição de mercúrio é feita simultaneamente com a deposição do analito. Como o comprimento médio do caminho de difusão do filme até a interface da solução é muito menor do que uma gota de mercúrio, a saída do analito é acelerada e, conseqüentemente, os picos voltamétricos tornam-se maiores e mais estreitos, o que leva a maior sensibilidade e melhor resolução de misturas. Por outro lado, o eletrodo de gota pendente parece fornecer resultados mais reprodutíveis, especialmente em concentrações mais altas do analito. Assim, na maioria das aplicações é empregado o eletrodo de gota pendente. A Figura 25-33 é um polarograma de redissolução de pulso diferencial anódico de uma mistura de cátions com concentrações de 25 ppb, com boa resolução e sensibilidade adequada para muitas finalidades.

Muitas outras variações da técnica de redissolução já foram desenvolvidas. Por exemplo, vários cátions foram determinados por eletrodeposição sobre cátodo de platina. A quantidade de eletricidade necessária para remover o depósito é então medida coulometricamente. Neste caso, novamente, o método é particularmente vantajoso para análises de traços. Métodos de redissolução catódicos já foram desenvolvidos para haletos, os quais são primeiramente depo-

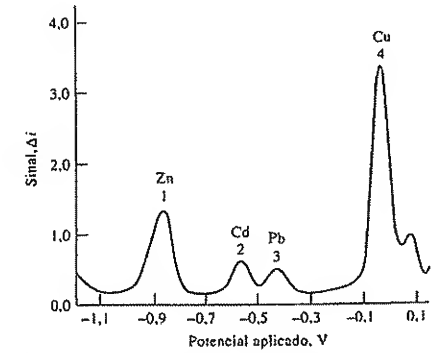


Figura 25-33 Voltamograma de redissolução anódico de pulso diferencial de zinco, cádmio, chumbo e cobre 25 ppb (*reimpresso com permissão de W. M. Peterson and R. V. Wong,* Amer. Lab., *1981, 13(11), 116. Copyright 1981 by International Scientific Communications, Inc*)

sitados como sais de mercúrio(I) sobre ânodo de mercúrio. A redissolução é, então, feita por corrente catódica.

25F-3 Métodos de Redissolução Adsortivos

Métodos de redissolução adsortivos são bastante similares aos métodos de redissolução anódicos e catódicos que acabamos de considerar. Neste caso, um microeletrodo, sendo que o mais freqüentemente empregado é o eletrodo de gota pendente de mercúrio, é imerso em uma solução com agitação do analito por vários minutos. A deposição do analito ocorre então por adsorção física na superfície do eletrodo, preferencialmente à deposição eletrolítica. Depois que analito suficiente tenha sido acumulado, a agitação é interrompida e o material depositado é determinado por medidas voltamétricas pulsadas ou de varredura linear. A informação quantitativa está baseada na calibração com soluções-padrão tratadas da mesma forma que a amostra.

Muitas moléculas orgânicas de interesse clínico e farmacológico têm forte tendência a serem adsorvidas a partir de soluções aquosas em uma superfície de mercúrio, particularmente se a superfície for mantida em cerca de –0,4 V (*vs.* SCE), na qual a carga do mercúrio é zero (veja pág. 582). Com boa agitação, a adsorção é rápida e são necessários apenas de 1 a 5 min para acumular analito suficiente para a análise de soluções 10^{-7} M e de 10 a 20 min para soluções 10^{-9} M. A Figura 25-34 ilustra a sensibilidade da voltametria por redissolução adsortiva de pulso diferencial aplicada na determinação de riboflavina em solução 5×10^{-10} M. Muitos outros exemplos desse tipo podem ser encontrados na literatura recente.

A voltametria de redissolução adsortiva também tem sido aplicada na determinação de vários cátions inorgânicos em concentrações muito baixas. Nessas aplicações, os cátions geralmente são complexados com agentes complexantes superfície-ativos, como dimetilglioxima, catecol e bipiridina. Foram relatados limites de detecção no intervalo de 10^{-10} a 10^{-11} M.

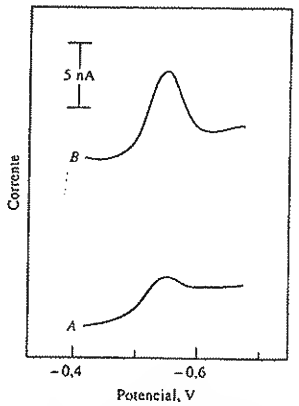


Figura 25-34 Voltamograma de pulso diferencial para riboflavina 5×10^{-10} M. Pré-concentrações adsortivas para 5 (*A*) e 30 (*B*) min a –0,2 V (*de J. Wang,* Amer. Lab., *1985 (5), 43. Copyright 1985 by International Scientific Communications, Inc*)

25G VOLTAMETRIA COM ULTRAMICROELETRODOS

Durante a década de 1980, vários estudos de voltametria foram feitos com microeletrodos com dimensões de uma ou mais ordens de magnitude menores do que os descritos até aqui. O comportamento eletroquímico desses minúsculos eletrodos é significantemente diferente dos microeletrodos clássicos e parece oferecer vantagens em determinadas aplicações.[18] Esses eletrodos são chamados, com freqüência, de *eletrodos microscópicos* ou *ultramicroeletrodos* para distingui-los dos microeletrodos clássicos. Suas dimensões são geralmente menores do que cerca de 20 μm e podem ser tão pequenos quanto alguns décimos de um micrômetro. Como mostrado na Figura 25-35, esses eletrodos em miniatura podem adotar várias formas. A mais comum é um eletrodo plano feito de fibra de carbono com raio de 5 μm ou um fio de ouro ou platina com dimensões de 0,3 a 20 μm, selado em um fino tubo capilar. A fibra ou os fios são então cortados rentes com a extremidade dos tubos. Eletrodos cilíndricos também são usados de modo que uma pequena porção do fio estende-se além da extremidade do tubo. Essa geometria tem a vantagem de apresentar correntes maiores e a desvantagem de ser frágil e de difícil limpeza e polimento. Eletrodos retangulares são atraentes porque podem ser fabricados em escala nanométrica em uma dimensão e seu comportamento é determinado por esta dimensão, mas a magnitude da corrente aumenta com o comprimento. Eletrodos deste tipo, com 20 Å de largura foram construídos com filmes metálicos colocados entre isolantes de vidro ou epoxi. Ultramicroeletrodos de mercúrio são formados por eletrodeposição do metal sobre eletrodos na forma discos metálicos ou de carbono.

[18] Veja R. M. Wightman, *Science,* 1988, *240,* 415; *Anal. Chem.,* 1981, *53,* 1325A; J. Heinze, *Agnew. Chem., Int. Ed.,* 1993, *32,* 1268; R. M. Wightman and D. O. Wipf, in *Electroanalytical Chemistry,* Volume XV. A. J. Bard, Ed. New York: Marcel Dekker, 1989.

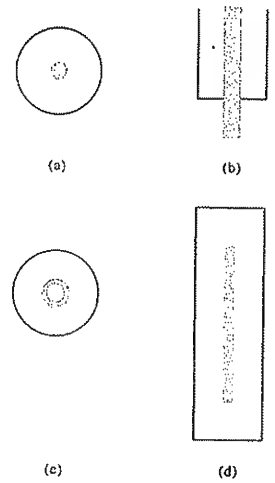


Figura 25-35 Algumas configurações típicas de ultramicroeletrodos. (a) Eletrodo em forma de disco (vista da extremidade); (b) eletrodo cilíndrico (vista lateral); (c) eletrodo em forma de anel (vista da extremidade) (d) eletrodo retangular (vista da extremidade). Em cada caso, a área escura representa um condutor metálico ou de carbono. As áreas claras são isolantes.

Geralmente, com ultramicroeletrodos não há necessidade de empregar o sistema de três eletrodos usados na voltametria convencional porque as correntes são tão pequenas (no intervalo de picoampères a nanoampères) que a queda ôhmica não distorce as ondas voltamétricas da forma que correntes de microampères o fazem. As baixas correntes tornam possível fazer medidas voltamétricas em solventes não-aquosos, de alta resistência, como encontrado em cromatografia líquida de alta eficiência.

Uma das razões do interesse inicial em microeletrodos microscópicos foi o desejo de estudar o processo químico que acontece dentro de organismos de espécimes vivos, como nos cérebros de mamíferos. Em uma abordagem deste problema foram usados eletrodos pequenos o suficiente para não provocar alteração significativa na função do órgão. Uma das conseqüências desses estudos foi a percepção de que ultramicroeletrodos têm vantagens que justificam a sua aplicação em outros tipos de problemas analíticos. Dentre essas vantagens, está a perda ôhmica muito pequena, que os faz aplicáveis em solventes com baixas constantes dielétricas, como tolueno. Segundo, as correntes de carga capacitivas que, com freqüência, limitam a detecção com microeletrodos comuns são reduzidas a proporções insignificantes à medida que o tamanho do eletrodo diminui, porque a capacitância do eletrodo decresce à medida que a sua área diminui. Terceiro, a velocidade de transporte de massa para e do eletrodo aumenta conforme o tamanho do eletrodo diminui. Conseqüentemente, correntes estacionárias são estabelecidas em soluções sem agitação em menos de um microssegundo em vez de um ou mais milissegundos como no caso dos microeletrodos clássicos. Estas medidas em alta velocidade permitem o estudo de intermediários de reações eletroquímicas rápidas. Indubitavelmente, o futuro verá muitas aplicações desses ultramicroeletrodos.

25H QUESTÕES E PROBLEMAS

25-1 Faça distinções entre:
(a) voltametria e polarografia.
(b) polarografia de varredura linear e polarografia de pulso.
(c) polarografia de pulso diferencial e polarografia de onda quadrada.
(d) um eletrodo de mercúrio de gota pendente e um eletrodo gotejante de mercúrio.
(e) uma corrente limite e uma corrente residual.
(f) uma corrente limite e uma corrente de difusão.
(g) fluxo laminar e fluxo turbulento.
(h) o potencial-padrão de eletrodo e o potencial de meia-onda para uma reação reversível em um microeletrodo.
(i) métodos de redissolução normais e métodos de redissolução adsortivos.

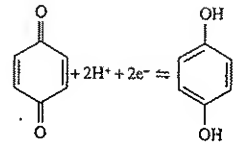
25-2 Defina:
(a) voltamogramas.
(b) voltametria hidrodinâmica.
(c) camada de difusão de Nernst.
(d) um eletrodo de filme de mercúrio.
(e) potencial de meia-onda.

25-3 Por que é necessário tamponar soluções em voltametria orgânica?

25-4 Liste as vantagens e desvantagens de um eletrodo gotejante de mercúrio comparado com microeletrodos de platina ou carbono.

25-5 Sugira como a Equação 25-13 poderia ser usada para determinar o número de elétrons *n* envolvidos em uma reação reversível em um microeletrodo.

25-6 Quinona sofre uma redução reversível em um eletrodo gotejante de mercúrio. A reação é



$E^0 = 0{,}599$ V

(a) Considere que o coeficiente de difusão da quinona e da hidroquinona são aproximadamente os mesmos e calcule o potencial de meia-onda aproximado (*vs.* SCE) para a redução da hidroquinona em um eletrodo rotatório em forma de disco em solução tamponada em pH 7,0.

(b) Repita o cálculo de (a) para solução tamponada em pH 5,0.

25-7 Quais as fontes de corrente residual em polarografia de varredura linear? Por que as correntes residuais são menores na polarografia por amostragem de corrente?

25-8 O polarograma para 20,0 mL de solução de Cd^{2+} $3{,}65 \times 10^{-3}$ M resultou em uma onda para o íon com corrente de difusão de 31,3 μA. Calcule a porcentagem de variação na concentração da solução se fosse permitido à corrente, na região da corrente limite, continuar por (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min.

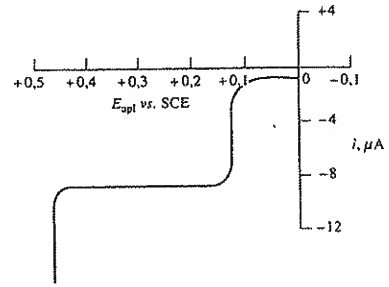
25-9 Calcule a massa em miligramas de cádmio por mililitro de amostra, baseado nos seguintes dados (corrigidos para a corrente residual):

	Volumes Usados, mL				
Solução	Amostra	KCl 0,400 M	Cd^{2+} $2{,}00 \times 10^{-3}$ M	H_2O	Corrente, μA
(a)	15,0	20,0	0,00	15,0	79,7
	15,0	20,0	5,00	10,0	95,9
(b)	10,0	20,0	0,00	20,0	49,9
	10,0	20,0	10,0	10,0	82,3
(c)	20,0	20,0	0,00	10,0	41,4
	20,0	20,0	5,00	5,00	57,6
(d)	15,0	20,0	0,00	15,0	67,9
	15,0	20,0	10,0	5,00	100,3

25-10 Os seguintes dados polarográficos foram obtidos na redução de Pb^{2+} ao seu amálgama em soluções que eram $2{,}00 \times 10^{-3}$ M em Pb^{2+}, 0,100 M em KNO_3 e que também tem as seguintes concentrações do ânion A^-. A partir dos potenciais de meia-onda, determine a fórmula do complexo e a sua constante de formação.

Concentração A^-, M	$E_{1/2}$ vs. ECS, V
0,0000	–0,405
0,0200	–0,473
0,0600	–0,507
0,1007	–0,516
0,300	–0,547
0,500	–0,558

25-11 Encontra-se abaixo o polarograma para uma solução $1{,}0 \times 10^{-4}$ M em KBr e 0,1 M em KNO_3. Dê uma explicação para a onda que ocorre em +0,12 V e para a rápida mudança de corrente que começa em cerca de +0,48 V. A onda em 0,12 V teria alguma aplicação analítica? Explique.



25-12 A seguinte reação é reversível e tem potencial de meia-onda de –0,349 V quando feita em um eletrodo gotejante de mercúrio em solução tamponada em pH 2,5.

$$Ox + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons R$$

Preveja o potencial de meia-onda em pH: (a) 1,0, (b) 3,5, (c) 7,0.

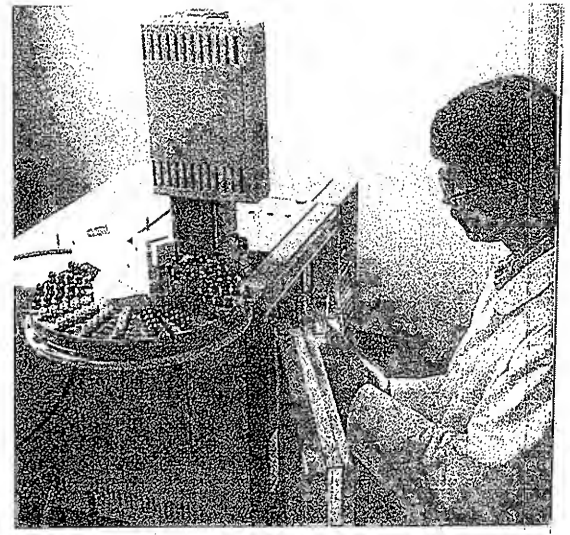
25-13 Por que os métodos de redissolução são mais sensíveis do que outros procedimentos voltamétricos?

25-14 Quais as vantagens de se fazer voltametria com ultramicroeletrodos?

Seção **V**

Métodos de Separação

26 Introdução às Separações Cromatográficas
27 Cromatografia Gasosa
28 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
29 Cromatografia e Extração com Fluido Supercrítico
30 Eletroforese Capilar e Eletrocromatografia Capilar



A foto mostra um técnico instalando uma coluna capilar em um cromatógrafo a gás de última geração. Instrumentos altamente automáticos desse tipo são usados em muitos campos da ciência e tecnologia para separação de componentes de misturas complexas. (A foto é cortesia de Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN, EUA.)

Os métodos descritos nesta seção são usados para separar vários componentes de amostras analíticas antes das suas determinações por métodos instrumentais. O Capítulo 26 inicia esta seção com uma introdução à terminologia e à teoria de separações com ênfase na otimização de variáveis experimentais para análise qualitativa e quantitativa. Segue-se uma discussão sobre a teoria e a prática da cromatografia em fase gasosa ou simplesmente cromatografia gasosa no Capítulo 27. Durante os últimos anos, o uso de cromatografia líquida de alta eficiência teve enorme crescimento em muitas áreas da ciência. Os detalhes sobre este importante item do repertório analítico são discutidos no Capítulo 28. O Capítulo 29 descreve a técnica amplamente usada de cromatografia com fluido supercrítico e muitas das suas aplicações. Esta seção conclui com uma discussão sobre o campo emergente de eletroforese capilar e algumas das suas muitas aplicações.

Capítulo

26

Introdução às Separações Cromatográficas

Os métodos para análise química são, em geral, seletivos e poucos são realmente específicos. Conseqüentemente, a separação do analito de potenciais interferências é, na maioria dos casos, uma etapa crucial nos procedimentos analíticos. Até a metade do século 20, as separações analíticas eram feitas conforme métodos clássicos, como precipitação, destilação e extração. Entretanto, agora, essas separações são mais comumente feitas por cromatografia e eletroforese, particularmente em amostras que sejam multicomponentes e complexas. Este capítulo e os capítulos 27 a 29 são dedicados aos vários tipos de cromatografia atualmente em uso. O Capítulo 30 descreve as separações por eletroforese.

A ***cromatografia*** *é um poderoso método de separação que encontra aplicação em todos os ramos da ciência. Foi inventada e denominada pelo botânico russo Mikhail Tswett no início do século 20. Ele empregou a técnica para separar vários pigmentos de plantas como clorofila e xantofila, passando soluções desses componentes através de uma coluna de vidro empacotada com carbonato de cálcio finamente dividido. As espécies separadas apareciam como bandas coloridas na coluna, o que colaborou para a escolha do nome do método (em grego* ***chroma*** *significa cor e* ***graphein*** *significa escrever).*

As aplicações da cromatografia cresceram de modo explosivo nos últimos cinqüenta anos e isto se deve não somente ao desenvolvimento de vários novos tipos de técnicas cromatográficas mas também à necessidade crescente dos cientistas de melhores métodos para caracterizar misturas complexas. O tremendo impacto desses métodos na ciência é atestado pelo Prêmio Nobel de 1952 concedido a A. J. P. Martin e R. L. M. Synge pelas suas descobertas nesse campo. Talvez ainda mais impressionante seja a lista de 12 Prêmios Nobel entre 1937 e 1972 baseados em trabalhos nos quais a cromatografia tenha desempenhado papel vital.[1] *Até agora, essa lista indubitavelmente já aumentou.*

26A DESCRIÇÃO GERAL DA CROMATOGRAFIA

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem ao cientista separar componentes muito semelhantes de misturas complexas. Muitas dessas separações são impossíveis por outros meios.[2] Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma *fase móvel*, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Essa fase móvel é então forçada através de uma *fase estacionária* imiscível fixa, colocada na coluna ou em uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre as fases móvel e estacionária em vários graus.

1 Veja L. S. Ettre, in *High-Performance Liquid Chromatography*, C. Horvath, Ed., Vol. 1, p. 4. New York: Academic Press, 1980.

2 Referências gerais sobre cromatografia incluem *Chromatography: Fundamentals and Applications of Chromatography and Electrophotometric Methods, Part A: Fundamentals, Part B: Applications*, E. Heftmann, Ed. New York: Elsevier, 1983; P. Sewell and B. Clarke, *Chromatographic Separations*. New York: Wiley, 1988; *Chromatographic Theory and Basic Principles*, J. A. Jonsson, Ed. New York: Marcel Dekker, 1987; R. M. Smith, *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 1988; K. Robards, P. R. Haddad, and P. E. Jackson, *Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods*. New York: Academic Press, 1994; R. P. W. Scott, *Techniques and Practice of Chromatography*. New York: Marcel Dekker, 1995; J. C. Giddings, *Unified Separation Science*. New York: Wiley, 1991.

Os componentes que são mais fortemente *retidos* na fase estacionária movem-se muito lentamente no fluxo da fase móvel. Ao contrário, os componentes que se ligam mais fracamente à fase estacionária, movem-se mais rapidamente. Como conseqüência dessas diferenças na mobilidade, os componentes da amostra se separam em *bandas* ou *zonas* discretas que podem ser analisadas qualitativa e/ou quantitativamente.

26A-1 Classificação dos Métodos Cromatográficos

Os métodos cromatográficos podem ser classificados de dois modos. A primeira classificação está baseada no meio físico no qual as fases estacionária e móvel entram em contato. Na *cromatografia em coluna*, a fase estacionária é mantida dentro de um tubo estreito através do qual a fase móvel é forçada a passar sob pressão. Na *cromatografia planar*, a fase estacionária é suportada sobre uma superfície plana ou nos interstícios de um papel. Neste caso, a fase móvel move-se através da fase estacionária por ação de capilaridade ou sob influência da gravidade. A discussão neste e nos próximos três capítulos focaliza a cromatografia em coluna. A Seção 28H está dedicada aos métodos planares. É importante destacar, entretanto, que o equilíbrio no qual os dois tipos de cromatografia se baseiam são idênticos e a teoria desenvolvida para a cromatografia em coluna é prontamente adaptável à cromatografia planar.

Uma classificação mais básica dos métodos cromatográficos apóia-se nos tipos de fases móvel e estacionária e nos tipos de equilíbrio envolvidos na transferência de solutos entre as fases. A Tabela 26-1 lista três categoria gerais de cromatografia: *cromatografia líquida, cromatografia gasosa* e *cromatografia com fluido supercrítico*. Como os nomes indicam, as fases móveis dessas três técnicas são respectivamente, líquidas, gases e fluidos supercríticos. Como mostrado na coluna 2 da tabela, vários métodos cromatográficos específicos estão incluídos em cada uma das duas categorias gerais.

Note-se que somente a cromatografia líquida pode ser realizada tanto em colunas como em superfícies planares. As cromatografias gasosa e com fluido supercrítico, por outro lado, estão restritas aos procedimentos em coluna de modo que as paredes da coluna contenham a fase móvel.

26A-2 Eluição Cromatográfica em Colunas

A Figura 26-1 mostra de forma esquemática, como duas substâncias A e B são separadas em uma coluna por *eluição cromatográfica* com uma fase móvel líquida. A eluição envolve a lavagem de uma espécie através da coluna por adição contínua de novos volumes de solvente. Como mostrado na figura, uma porção única da amostra é introduzida no alto de uma coluna (tempo t_0 na Figura 26-1) e os componentes da amostra se distribuem entre as duas fases. A introdução de fase móvel adicional (o *eluente*) força o solvente, que contém parte da amostra, a descer na coluna, na qual ocorre mais partição entre a fase móvel e porções ainda não usadas da fase estacionária (tempo t_1). Simultaneamente, a partição entre novas frações do solvente e a fase estacionária ocorre no local original da amostra.

Adições contínuas de solvente carregam moléculas do soluto coluna abaixo em uma série contínua de transferências entre as fases estacionária e móvel. Entretanto, como o movimento do soluto só pode ocorrer na fase móvel, a *velocidade* média na qual uma zona de soluto migra ao longo da coluna *depende da fração de tempo gasto nesta fase*. Essa fração é pequena para solutos que são fortemente retidos pela fase estacionária (por exemplo, o composto B na Figu-

TABELA 26-1 Classificação dos Métodos Cromatográficos em Coluna

Classificação Geral	Método Específico	Fase Estacionária	Tipo de Equilíbrio
Cromatografia líquida (CL) (fase móvel: líquido)	Líquido-líquido ou partição	Líquido adsorvido em um sólido	Partição entre líquidos imiscíveis
	Fase líquido-ligado	Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre líquidos e superfície ligada
	Líquido-sólido ou adsorção	Sólido	Adsorção
	Troca iônica	Resina de troca-iônica	Troca iônica
	Exclusão por tamanho	Líquido em interstícios de sólido polimérico	Partição/filtração
Cromatografia gasosa (CG) (fase móvel: gás)	Gás-líquido	Líquido adsorvido em um sólido	Partição entre gás e líquido
	Fase gás-ligado	Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre líquidos e superfície ligada
	Gás-sólido	Sólido	Adsorção
Cromatografia com fluido supercrítico (CFS) (fase móvel: fluido supercrítico)		Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre fluido supercrítico e superfície ligada

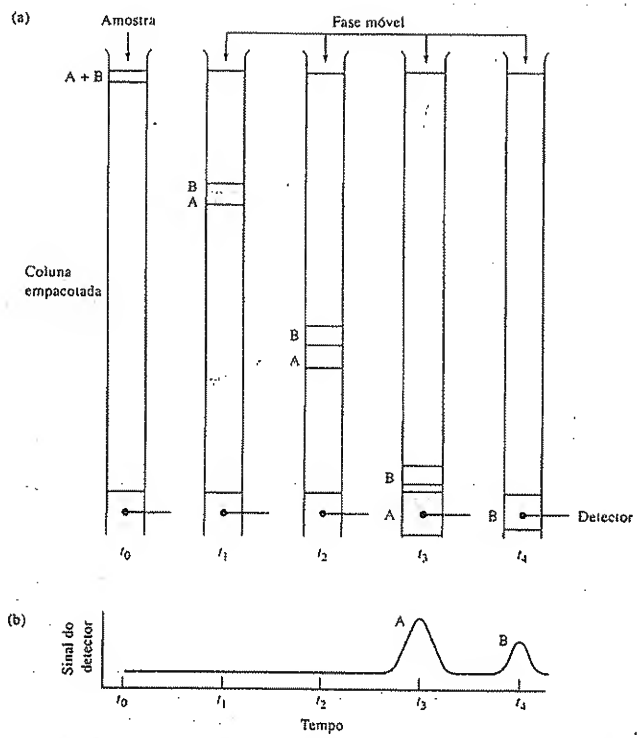


Figura 26-1 (a) Diagrama mostrando a separação de uma mistura de componentes A e B por eluição cromatográfica em coluna. (b) A saída do sinal do detector em vários estágios da eluição mostrada em (a).

ra 26-1) e é grande se a retenção na fase móvel for maior (componente A). Idealmente, as diferenças resultantes nas velocidades fazem com que os componentes de uma mistura se separem em bandas ou zonas, localizadas ao longo do comprimento da coluna (veja o tempo t_2 na Figura 26-1). O isolamento das espécies separadas é então feito passando-se uma quantidade suficiente de fase móvel através da coluna para provocar o aparecimento de zonas individuais que devem sair pela extremidade, onde podem ser detectadas ou coletadas (tempos t_3 e t_4 na Figura 26-1).

Diluição do Analito

A Figura 26-1 ilustra uma característica importante e geral do processo de separação – a diluição do analito quase sempre acompanha as separações. Assim, o tamanho da zona original que contém o analito na figura é acentuadamente menor do que as duas zonas que alcançam o detector, indicando a significativa diluição dos analitos durante a separação. Como resultado, os detectores empregados para analitos separados devem ser mais sensíveis do que seria preciso se o processo de separação não tivesse sido necessário.

Cromatogramas

Se um detector que responde à concentração do soluto for colocado no final da coluna e seu sinal for lançado em gráfico em função do tempo (ou do volume de fase móvel adicionada), obtém-se uma série de picos, como mostrado na parte inferior da Figura 26-1. Esse gráfico, chamado *cromatograma*, é útil tanto para a análise qualitativa quanto para a quantitativa. As posições dos picos no eixo do tempo pode identificar os componentes da amostra. As áreas sob os picos dão uma medida quantitativa de cada componente da amostra.

Os Efeitos das Velocidades de Migração e do Alargamento de Zonas sobre a Resolução

A Figura 26-2 mostra perfis de concentração dos solutos A e B nos estágios inicial (t_1) e final (t_2) da eluição em coluna cromatográfica mostrada na Figura 26-1.[3] A espécie B é retida mais fortemente. Assim, B migra mais lentamente. É claro que o movimento coluna abaixo aumenta a distância entre as duas zonas. Ao mesmo tempo, entretanto, ocorre o alargamento de ambas as zonas, o que diminui a eficiência da coluna como dispositivo de separação. Embora o alargamento da zona seja inevitável, é possível encontrar condições nas quais esta ocorra mais lentamente que a separação das bandas. Assim, como mostrado na Figura 26-1, a nítida resolução de uma espécie pode ser obtida se a coluna for suficientemente longa.

A Figura 26-3 mostra dois métodos para melhoria da separação de uma mistura hipotética de dois componentes. Na Figura 26-3b, as condições foram alteradas de modo que o primeiro componente se move coluna abaixo mais rapidamente e o segundo, mais lentamente. Na Figura 26-3c, as velocidades de alargamento de zona das duas espécies diminuíram. Claramente, ambas as medidas levaram a separações melhores. As variáveis que influenciam a velocidade relativa de migração das zonas de soluto através de uma fase estacionária estão descritas na próxima seção. Na Seção 26C, são abordados os fatores que influenciam a velocidade de alargamento de zona.

26B VELOCIDADE DE MIGRAÇÃO DE SOLUTOS[4]

A eficiência de uma coluna cromatográfica em separar dois solutos depende em parte das velocidades relativas nas quais as duas espécies eluem. Essas velocidades são determinadas pela magnitude das constantes de equilíbrio das reações de distribuição dos solutos entre as fases móvel e estacionária.

26B-1 Constantes de Distribuição

Freqüentemente, os equilíbrios de distribuição envolvidos em cromatografia são descritos por equações relativamente simples que envolvem a transferência de um analito entre as

[3] Observe que as posições relativas das bandas para A e B no perfil de concentração mostrado na Figura 26-2 parece ser o inverso dos picos no cromatograma mostrado na parte inferior da Figura 26-1. A diferença é que a abcissa, no primeiro gráfico, é a distância ao longo da coluna, enquanto que, no segundo, é o tempo. Assim, no cromatograma na Figura 26-1, *o início* do pico cai à esquerda e o seu *final*, à direita. Para o perfil de concentração ou zona, obtém-se o inverso.

[4] A prática comum de usar a palavra "migração" como uma descrição genérica do movimento molecular na cromatografia não pode ser confundida com *migração* como um tipo específico de movimento molecular no qual os íons movimentam-se sob influência de um campo elétrico. Ver Seção 22A-4.

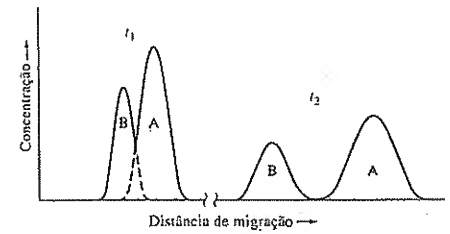


Figura 26-2 Perfis de concentração das bandas dos analitos A e B em diferentes tempos de migração coluna abaixo na Figura 26-1. Os tempos t_1 e t_2 estão indicados na Figura 26-1.

fases móvel e estacionária. Assim, para o soluto A podemos escrever

$$A_{móvel} \rightleftharpoons A_{estacionária}$$

A constante de equilíbrio K para esta reação é chamada *constante de distribuição, razão de partição* ou *coeficiente de partição*[5] e é definida como

[5] Para recomendações recentes da Comissão de Nomenclatura Analítica para cromatografia da IUPAC, veja L. S. Ettre, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 819. A comissão recomenda o uso do termo *constante de distribuição* K_c em vez do termo mais antigo *coeficiente de partição* ou *razão de partição*, K. Em nossa discussão, usamos o termo recomendado constante de distribuição mas mantemos o símbolo K. Consulte a Seção 3.9.01, página 846 da referência citada para a definição de K_c e seu uso racional. Cuidado, pois ambos os termos serão encontrados na literatura sobre cromatografia.

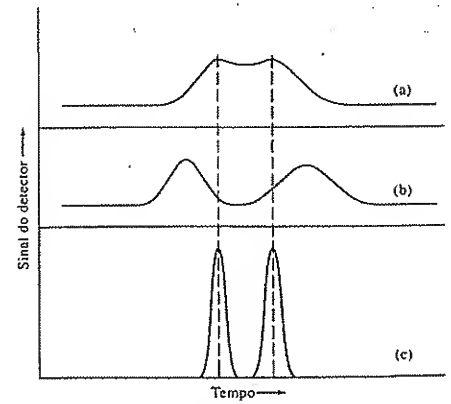


Figura 26-3 Cromatogramas de dois componentes ilustrando dois métodos para melhorar as separações: (a) cromatograma original com superposição de picos; melhora feita em (b) por maior separação de bandas e em (c) por decréscimo no alargamento das bandas.

$$K = \frac{c_E}{c_M} \qquad (26\text{-}1)$$

onde c_E é a concentração molar do soluto na fase estacionária e c_M é a sua concentração molar na fase móvel. Idealmente, K é constante em um largo intervalo de concentrações dos solutos, isto é, c_E é diretamente proporcional a c_M. A cromatografia na qual a Equação 26-1 se aplica é chamada *cromatografia linear* e resulta em características como picos simétricos do tipo Gaussiano e tempos de retenção independentes da quantidade de analito injetado. Limitaremos a nossa discussão teórica exclusivamente à cromatografia linear.

26B-2 Tempo de Retenção

A Figura 26-4 é um cromatograma típico de uma amostra contendo um único analito. O tempo, após a injeção da amostra, que o pico do analito demora para atingir o detector é chamado *tempo de retenção* e é representado pelo símbolo t_R. O pico pequeno à esquerda é para espécies que *não* são retidas pela coluna. Com freqüência, a amostra ou a fase móvel contém uma espécie que não fica retida. Quando não houver uma dessas espécies presente, ela poderá ser adicionada para ajudar na identificação do pico. O tempo t_M que a espécie não-retida demora para alcançar o detector é geralmente chamado de *tempo morto*. A velocidade de migração de espécies não-retidas é a mesma velocidade média de deslocamento das moléculas da fase móvel.

A velocidade $\bar{v}$ linear média de migração do soluto é

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \qquad (26\text{-}2)$$

onde L é o comprimento da fase estacionária da coluna. Analogamente, a velocidade linear média do movimento u das moléculas da fase móvel é

$$u = \frac{L}{t_M} \qquad (26\text{-}3)$$

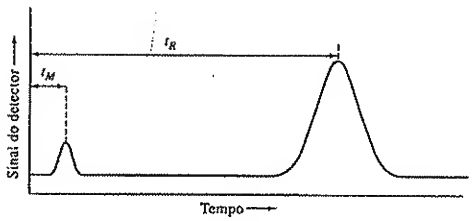


Figura 26-4 Cromatograma típico para uma mistura de dois componentes. O pico pequeno à esquerda representa uma espécie que não é retida na coluna e que alcança o detector quase imediatamente após o início da eluição. Assim, seu tempo de retenção t_M é aproximadamente igual ao tempo necessário para uma molécula da fase móvel passar pela coluna.

onde t_M, o *tempo morto*, é o tempo médio necessário para que uma molécula da fase móvel passe através da coluna.

26B-3 Relação Entre Tempo de Retenção e Constante de Distribuição

Para relacionar o tempo de retenção de um soluto com a sua constante de distribuição, expressamos a velocidade de migração como uma fração da velocidade da fase móvel:

$\bar{v} = u \times$ fração de tempo que o soluto gasta na fase móvel

Esta fração, entretanto, também é igual ao número médio de mols de um soluto na fase móvel a qualquer momento, dividido pelo número total de mols de soluto na coluna:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{mols de soluto na fase móvel}}{\text{total de mols do soluto}}$$

O número total de mols de um soluto na fase móvel é igual à concentração molar c_M do soluto naquela fase, multiplicada pelo volume da fase V_M. Analogamente, o número de mols de um soluto na fase estacionária é dado pelo produto da concentração c_E do soluto na fase estacionária pelo seu volume, V_E. Portanto,

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_E V_E} = u \times \frac{1}{1 + c_E V_E / c_M V_M}$$

A substituição da Equação 26-1 nesta equação fornece uma expressão para a velocidade de migração de soluto como função da sua constante de distribuição e como função dos volumes das fases estacionária e móvel:

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + K V_E / V_M} \qquad (26\text{-}4)$$

Os dois volumes podem ser calculados a partir do modo como a coluna foi preparada.

26B-4 Velocidade de Migração do Soluto: O Fator de Retenção

O *fator de retenção* ou *fator de capacidade* é um parâmetro importante, amplamente usado para descrever as velocidades de migração dos solutos nas colunas.[6] Para um soluto A, o fator de retenção k'_A é definido como

$$k'_A = \frac{K_A V_E}{V_M} \qquad (26\text{-}5)$$

[6] A Comissão de Nomenclatura Analítica da IUPAC recomenda agora que k' seja chamado de *fator de retenção* em vez do termo antigo *fator de capacidade* e que seja simbolizado por k. Usamos o termo recomendado mas mantivemos o símbolo k' porque ele ainda é largamente usado na literatura. Para detalhes sobre a racionalidade dessa mudança e de outras alterações na nomenclatura, veja L. S. Ettre, *Pure Appl. Chem.*, 1993, 65, 843 (Seção 3.7.12).

onde K_A é a constante de distribuição da espécie A. A substituição da Equação 26-5 em 26-4 produz

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + k'_A} \qquad (26\text{-}6)$$

Para mostrar como k'_A pode ser deduzido a partir de um cromatograma, substituímos as Equações 26-2 e 26-3 na Equação 26-6:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k'_A} \qquad (26\text{-}7)$$

Esta equação pode ser rearranjada para dar

$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} \qquad (26\text{-}8)$$

Como mostrado na Figura 26-4, t_R e t_M são prontamente obtidos de um cromatograma. Quando o fator de retenção de um soluto for muito menor que a unidade, a eluição ocorrerá tão rapidamente que a determinação precisa do tempo de retenção ficará difícil. Quando o fator de retenção for maior do que talvez 20 ou 30, os tempos de eluição tornam-se extraordinariamente longos. Idealmente, as separações são feitas em condições nas quais os fatores de retenção dos solutos em uma mistura caem no intervalo entre 2 e 10.

26B-5 Velocidades Relativas de Migração: O Fator de Separação*

O *fator de separação* α de uma coluna para as duas espécies A e B é definido como

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \qquad (26\text{-}9)$$

onde K_B é a constante de distribuição da espécie B retida mais fortemente e K_A é a constante de distribuição da espécie A, retida menos fortemente, ou que elui mais rapidamente. Conforme esta definição, α *é sempre menor do que um.*

A substituição da Equação 26-5 e a equação análoga para o soluto B na Equação 26-9 fornece, após rearranjo, uma relação entre o fator de separação para os dois solutos e seus fatores de retenção:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \qquad (26\text{-}10)$$

onde k'_B e k'_A são, respectivamente, os fatores de retenção de B e A. A substituição da Equação 26-8 para os dois solutos na Equação 26-10 resulta em uma expressão que permite a determinação de α a partir de um cromatograma experimental:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \qquad (26\text{-}11)$$

Na Seção 26D-1, mostramos como usar o fator de separação e os fatores de retenção para calcular o poder de resolução de uma coluna.

26C ALARGAMENTO DA ZONA E EFICIÊNCIA DA COLUNA

A *teoria cinética da cromatografia* explica, com sucesso, em termos quantitativos, as formas dos picos cromatográficos e os efeitos das variáveis sobre as larguras desses picos.[7] Uma discussão detalhada dessa teoria, que está baseada em um mecanismo de trajeto aleatório (*random-walk*, em inglês), está além do escopo deste livro. Podemos, entretanto, apresentar um quadro qualitativo das zonas cromatográficas e porque estas zonas se alargam à medida que descem na coluna. Esta discussão leva então à consideração de variáveis que aumentam a eficiência da coluna, reduzindo o alargamento.

26C-1 Formas dos Picos Cromatográficos

O exame dos picos em um cromatograma (Figuras 26-1 e 26-4) ou das bandas nas colunas (Figura 26-2) revela uma semelhança com as curvas gaussianas ou de erro normais (Figura a1-3, Apêndice 1), obtidas quando valores replicados de uma medida são lançados em gráfico em função da freqüência de ocorrência.[8] Como mostrado na Seção a1B-1, pode-se usar o modelo de curvas de erro normais, assumindo-se que a incerteza associada a uma única medida é a soma de um número muito grande de pequenas incertezas aleatórias e individualmente não-detectáveis, cada uma das quais com igual probabilidade de ser positiva ou negativa. No caso mais comum, essas incertezas se cancelam mutuamente, levando ao valor médio. Com menor freqüência, o somatório pode fazer com que o resultado seja maior ou menor do que a média. A conseqüência é a distribuição simétrica de dados em torno do valor médio. Analogamente, a forma gaussiana de uma zona cromatográfica ideal pode

* N. de T. Atualmente, dá-se preferência ao termo fator de separação em vez do também utilizado fator de seletividade.

[7] Para uma apresentação detalhada sobre a teoria da velocidade, veja J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Part I, New York: Marcel Dekker, 1965; J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, New York: Wiley, 1990; R. P. W. Scott, *Contemporary Liquid Chromatography* (Vol. XI of *Techniques of Chemistry*, A. Weissberger, Ed.), Chapter 2, New York: Wiley, 1976. Para uma apresentação mais resumida, veja J. C. Giddings, *J. Chem. Educ.*, 1958, 35, 588; 1967, 44, 704.

[8] Alguns picos cromatográficos são não-ideais e exibem uma *cauda* ou uma *testa*. No primeiro caso, a cauda do pico, que aparece à direita no cromatograma, varia lentamente enquanto a sua frente é abrupta. Com a testa ocorre o inverso. Uma causa comum de formação de cauda e testa é a não-linearidade da constante de distribuição. A testa surge quando uma amostra muito grande é introduzida na coluna. Distorções desse tipo são indesejáveis porque levam a separações piores e tempos de eluição menos reprodutíveis. Na discussão que se segue, caudas e testas serão consideradas ausentes ou mínimas.

ser atribuída à combinação aditiva de movimentos aleatórios de uma miríade de moléculas de soluto na zona cromatográfica.

É bom considerar primeiramente o comportamento de uma molécula individual do soluto, a qual, durante a migração, sofre milhares de transferências entre as fases estacionária e móvel. O tempo gasto em uma fase, após uma transferência, é altamente irregular e depende de ganho acidental de energia térmica do ambiente, suficiente para realizar a transferência inversa. Assim, em alguns casos, o tempo de residência em uma dada fase pode ser transitório. Em outros, o período pode ser relativamente longo. Lembremos que a molécula é eluída *somente durante a sua residência na fase móvel*. Por isso, sua migração coluna abaixo é também altamente irregular. Devido à variação no tempo de residência, a velocidade média na qual moléculas individuais se movem em relação à fase móvel varia consideravelmente. Certas partículas individuais viajam rapidamente em virtude de inclusão acidental na fase móvel durante a maior parte do tempo. Outras, ao contrário, podem demorar muito porque pode acontecer delas serem incorporadas na fase estacionária por um tempo bem acima da média. A conseqüência desses processos individuais e aleatórios é uma distribuição simétrica da velocidade em torno do valor médio, o que representa o comportamento da molécula média.

A largura de uma banda aumenta conforme ela se move coluna abaixo porque mais tempo foi disponibilizado para o alargamento ocorrer. Assim, a largura da zona está diretamente relacionada ao tempo de residência na coluna e inversamente relacionada à velocidade na qual a fase móvel flui.

26C-2 Métodos para Descrever a Eficiência da Coluna

Dois termos são amplamente usados em medidas quantitativas de eficiência de coluna cromatográfica: (1) *altura equivalente a um prato teórico, H* e (2) *número de pratos teóricos, N*. Os dois termos estão relacionados pela equação

$$N = L/H \qquad (26\text{-}12)$$

onde L é o comprimento (geralmente em centímetros) da coluna empacotada. A eficiência da coluna cromatográfica aumenta à medida que o número de pratos torna-se maior e que a altura do prato diminui. Diferenças enormes em eficiências são encontradas em colunas devido a diferenças nos tipos de coluna e nas fases estacionária e móvel. A eficiência em termos do número de pratos pode variar de algumas centenas a milhares. Alturas dos pratos variando de poucos décimos a um milésimo de centímetro ou ainda menores não são raras.

A gênesis dos termos "altura de prato" e "número de pratos teóricos" está em um estudo teórico pioneiro de Martin e Synge no qual eles trataram uma coluna cromatográfica como se ela fosse similar a uma coluna de destilação que, em vez de ser feita de numerosos pratos discretos, tivesse camadas estreitas e contínuas chamadas *pratos teóricos*.[9] Considera-se que, em cada prato, ocorre o equilíbrio do soluto entre a fase móvel e a estacionária. O movimento do soluto coluna abaixo é então tratado como uma transferência em passos da fase móvel em equilíbrio, de um prato para o próximo.

O *prato teórico* explica com muito sucesso a forma gaussiana dos picos cromatográficos e suas velocidades de movimento coluna abaixo. Ultimamente o modelo tem sido abandonado a favor da *teoria cinética* porque ele falha ao explicar o alargamento de picos de modo mecanístico. Entretanto, os termos originais para a eficiência permaneceram na teoria da cinética. Essa denominação talvez seja infeliz porque tende a perpetuar o mito de que uma coluna contém pratos nos quais existem condições de equilíbrio. Na verdade, o estado de equilíbrio nunca pode ser atingido com a fase móvel em movimento constante.

Definição da Altura do Prato

Como mostrado na Seção a1B-1 do Apêndice 1, a largura de uma curva gaussiana está relacionada diretamente com a variância σ^2 ou com o desvio-padrão σ de uma medida. Como se atribui formato gaussiano às zonas ou bandas cromatográficas, convém definir a eficiência de uma coluna em termos de variância por unidade de comprimento da coluna. Assim, a altura do prato H é dada por

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \qquad (26\text{-}13)$$

Essa definição de altura do prato está ilustrada na Figura 26-5, que mostra uma coluna com uma fase estacionária de L cm de comprimento. Na parte superior, há um gráfico que mostra a distribuição de moléculas ao longo do comprimento da coluna no instante em que o pico do analito atinge o final da fase estacionária (isto é, no tempo de retenção t_R). A curva é uma gaussiana e os pontos $L-1\sigma$ e $L+1\sigma$ estão indicados com linhas verticais tracejadas. Observe que L está em unidades de centímetros e σ^2 em unidades de centímetros quadrados. Assim, H representa uma distância linear em centímetros (Equação 26-13). A altura do prato pode ser vista como o comprimento da coluna (no final da coluna) que contém uma fração do analito entre $L\,\sigma$ e L. Como a área sob uma curva normal de erro associada a $\pm\sigma$ tem cerca de 68% da área total, a altura do prato, como definida, contém aproximadamente 34% do analito.

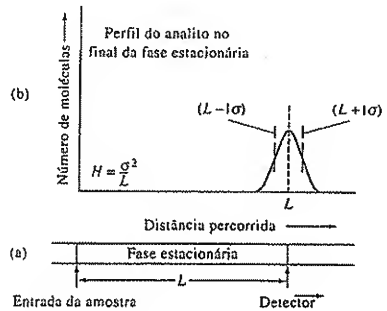


Figura 26-5 Definição da altura do prato $H = \sigma^2/L$.

[9] A. J. P. Martin and R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, 1941, *35*, 1358.

Cálculo Experimental de H e N

A Figura 26-6 é um cromatograma típico, com o tempo na abcissa. A variância do pico do soluto, que pode ser obtida por um procedimento gráfico simples, está em unidades de segundos ao quadrado e geralmente é designada como τ^2 para distingui-la de σ^2 que tem unidades de centímetro quadrado. Os dois desvios-padrão τ estão relacionados por

$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R} \qquad (26\text{-}14)$$

onde L/t_R é a velocidade linear média do soluto em centímetros por segundo.

A Figura 26-6 ilustra um modo simples de se obter valores aproximados de τ e σ a partir de um cromatograma experimental. As tangentes nos pontos de inflexão nos dois lados de um pico cromatográfico são prolongadas para formar um triângulo com a linha de base do cromatograma. Pode-se mostrar que a área deste triângulo é aproximadamente 96% da área total do pico. Na Seção a1B-1, foi mostrado que cerca de 96% da área sob um pico gaussiano está incluída dentro de mais ou menos duas vezes o desvio-padrão ($\pm 2\sigma$) do seu máximo. Assim, os interceptos mostrados na Figura 26-6 ocorrem em aproximadamente $\pm 2\tau$ do máximo e $W = 4\tau$, onde W é a magnitude da base do triângulo. Substituindo esta relação na Equação 26-14 e rearranjando-a, obtém-se

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R} \qquad (26\text{-}15)$$

A substituição desta equação para σ na Equação 26-13 resulta

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \qquad (26\text{-}16)$$

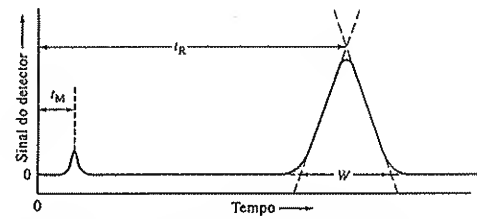


Figura 26-6 Determinação do desvio-padrão τ para um pico cromatográfico: $W = 4\tau$.

Para N, faz-se uma substituição na Equação 26-12:

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \qquad (26\text{-}17)$$

Assim, N pode ser calculado a partir de duas medidas do tempo, t_R e W. Para obter-se H, o comprimento da fase estacionária da coluna L também deve ser conhecido.

Um outro método para obtenção de N que alguns pesquisadores acreditam ser confiável é determinar $W_{1/2}$, a largura do pico na metade da sua altura máxima. O número de pratos é dado, então, por:

$$N = 5{,}54\left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2 \qquad (26\text{-}18)$$

O número de pratos N e a altura do prato H são amplamente usados na literatura e pelos fabricantes de instrumentos como medidas da eficiência das colunas. Para que estes números tenham significado na comparação entre colunas, é essencial que eles sejam determinados para *o mesmo composto*.

26C-3 Variáveis Cinéticas que Afetam o Alargamento da Zona

Foi mostrado que o alargamento da zona é conseqüência da velocidade finita na qual ocorrem os vários processos de transferência de massa durante a migração de um soluto coluna abaixo. Algumas dessas velocidades são controladas pelo ajuste de variáveis experimentais, permitindo, assim, melhorias nas separações. A Tabela 26-2 lista as variáveis mais importantes. Seus efeitos sobre a eficiência da coluna, medida pela altura do prato H, são descritos nos próximos parágrafos.

TABELA 26-2 Variáveis que Afetam a Eficiência da Coluna

Variável	Símbolo	Unidades Usuais
Velocidade linear da fase móvel	u	$cm \cdot s^{-1}$
Coeficiente de difusão na fase móvel*	D_M	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Coeficiente de difusão na fase estacionária*	D_E	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Fator de retenção (Equação 26-8)	k'	adimensional
Diâmetro da partícula da fase estacionária	d_p	cm
Espessura da camada de líquido que recobre a fase estacionária	d_f	cm

*Aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da viscosidade.

O Efeito da Velocidade da Fase Móvel

A magnitude dos efeitos cinéticos sobre a eficiência da coluna depende do tempo de contato entre a fase móvel e a estacionária, o que, por sua vez, depende da velocidade da fase móvel. Por esta razão, os estudos de eficiência são geralmente feitos através da determinação de H (por meio da Equação 26-17 ou 26-18 e da Equação 26-12) em função da velocidade da fase móvel u. Os dados obtidos nestes estudos são exemplificados por dois gráficos mostrados na Figura 26-7, um para cromatografia líquida e o outro para cromatografia gasosa. Ambos mostram um mínimo em H (ou um máximo de eficiência) em velocidades baixas. Os mínimos para a cromatografia líquida geralmente ocorrem em velocidade bem abaixo das velocidades para cromatografia gasosa e, freqüentemente, as velocidades são tão baixas que não são observáveis nas condições normais de operação. A teoria cinética de alargamento da zona cromatográfica, que está descrita nesta seção, prevê com precisão a forma da curva de H *versus* u, que freqüentemente é chamada *gráfico de van Deemter*, devido ao pesquisador que propôs a teoria.

Como sugerido pela Figura 26-7, as vazões da cromatografia líquida são significantemente menores do que as usadas em cromatografia gasosa. Isto significa que as separações por cromatografia gasosa são tipicamente completadas em tempos mais curtos do que as separações por cromatografia líquida. Além disso, como mostrado na figura, as alturas dos pratos nas colunas de cromatografia líquida são uma ou mais ordens de magnitude menores do que as encontradas em colunas para cromatografia gasosa. Entretanto, além dessa vantagem, há o fato de ser impraticável empregar colunas para líquidos mais longas do que 25 a 50 cm (devido à alta queda de pressão), enquanto que colunas para cromatografia gasosa podem ter comprimentos de 50 m ou mais. Conseqüentemente, o número total de pratos e, também, a eficiência global da coluna são geralmente superiores em colunas para cromatografia gasosa. Assim, uma comparação entre cromatografia gasosa e líquida mostra que a primeira é capaz de separações mais rápidas e mais eficientes, embora não necessariamente que ambas ocorram simultaneamente.

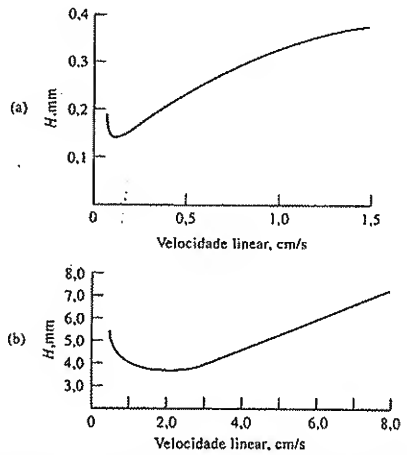


Figura 26-7 Efeito da velocidade da fase móvel sobre a altura do prato para (a) cromatografia líquida e (b) cromatografia gasosa.

Relação Entre a Altura do Prato e os Tipos de Coluna

Durante os últimos quarenta anos, uma quantidade enorme de trabalhos teóricos e experimentais foi dedicada ao desenvolvimento de relações quantitativas que descrevessem o efeito das variáveis da Tabela 26-2 sobre as alturas dos pratos para os vários tipos de colunas. Talvez uma dúzia ou mais de expressões matemáticas relacionando as alturas dos pratos com diferentes colunas tenham sido desenvolvidas e utilizadas com vários graus de sucesso. É claro que nenhuma dessas equações é inteiramente adequada para explicar as interações físicas complexas e os efeitos que levam ao alargamento da zona. Algumas, embora imperfeitas, são muito usadas e indicam o modo de melhorar o desempenho da coluna. Um desses casos é aqui apresentado.

A aproximação matemática do comportamento de colunas cromatográficas começa com os estudos na década de 1950 dos engenheiros químicos da Dutch que levaram à *equação de van Deemter*, que pode ser escrita na forma

$$H = A + B/u + Cu$$
$$= A + B/u + (C_E + C_M)u \qquad (26\text{-}19)$$

onde H é a altura do prato em centímetros, u é a velocidade linear da fase móvel em centímetros por segundo e as grandezas A, B e C são coeficientes relacionados respectivamente com os fenômenos de *caminhos múltiplos de fluxo, difusão longitudinal* e *transferência de massa entre fases*. Como indicado à direita, o coeficiente C pode ser desdobrado em dois coeficientes, um relacionado com a fase estacionária (C_E) e o outro relacionado com a fase móvel (C_M).

Estudos teóricos mais recentes levaram à reelaboração desta expressão, mas tem sido mostrado experimentalmente que a equação básica de van Deemter é bastante satisfatória para explicar bem a eficiência da coluna.[10] Observe que a equação de van Deemter contém tanto lineares e inversamente proporcionais como independentes da velocidade da fase móvel.

Vamos examinar com algum detalhamento as variáveis que afetam os quatro termos da Equação 26-19, A, B/u, $C_E u$, $C_M u$. Esses termos estão identificados na Tabela 26-3 e são descritos a seguir.

O Termo dos Caminhos Múltiplos (A). O alargamento da zona surge, em parte, devido aos múltiplos caminhos que uma molécula (ou íon) pode encontrar através da fase estacionária da coluna. Como mostrado na Figura 26-8, o comprimento desses caminhos pode diferir significantemente. Assim, o tempo de residência na coluna de moléculas da mesma espécie também varia. Moléculas de soluto alcançam então a extremidade final da coluna após um intervalo de tempo, o que leva a um alargamento da banda ou faixa. Como mostrado na terceira coluna da Tabela 26-3, esse efeito, que algumas vezes é chamado de *difusão por turbulência*, é diretamente proporcional ao diâmetro das partículas que compõem a fase estacionária da coluna.

O alargamento devido à multiplicidade de caminho pode ser parcialmente compensado pela difusão ordinária que resulta de moléculas que estão sendo transferidas da corrente que segue um caminho para a corrente que segue outro. Se a velocidade de fluxo for muito baixa, ocorrerá um grande número dessas transferências e cada molécula, em seu movimento coluna abaixo, experimentará numerosos caminhos de fluxo, gastando um tempo curto em cada um. Como conseqüência, a velocidade na qual cada molécula se move coluna abaixo tende a se aproximar da velocidade média. Assim, em baixas velocidades da fase móvel, as moléculas não são dispersadas significativamente pela multiplicidade de caminhos devido à natureza da fase estacionária. Entretanto, em velocidades moderadas ou altas, não há tempo suficiente para ocorrer a difusão média e observa-se o alargamento da banda devido à diferença de comprimentos dos caminhos.

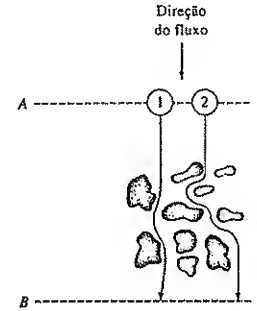


Figura 26-8 Caminhos típicos de duas moléculas durante eluição. Observe que a distância percorrida pela molécula 2 é maior do que a percorrida pela molécula 1. Assim, a molécula 2 chegaria em B depois da molécula 1.

O Termo de Difusão Longitudinal (B/u). A difusão longitudinal na coluna cromatográfica é um processo de alargamento de banda no qual o soluto difunde-se do centro concentrado de uma zona para regiões mais diluídas à frente e atrás do centro da zona – isto é, na direção paralela e oposta ao fluxo da fase móvel. Como mostrado pela segunda equação da Tabela 26-3, o termo da difusão longitudinal é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão da fase móvel, D_M, que é uma constante igual à velocidade de migração sob um gradiente de concentração unitário. A constante γ é chamada de fator de obstrução e reconhece que a difusão longitudinal é restringida pelo empacotamento. Em colunas empacotadas, essa constante tipicamente tem valor de cerca de 0,6. Para colunas capilares não-empacotadas, seu valor é a unidade.

A contribuição da difusão longitudinal é vista como sendo inversamente proporcional à velocidade da fase móvel. Essa relação não surpreende quando considera-se que o analito permanece na coluna por um período de tempo mais curto quando a vazão é alta. Assim, a difusão do centro da banda para as duas beiradas leva menos tempo para ocorrer. As inclinações negativas em baixas velocidades em ambos os gráficos na Figura 26-7 são conseqüência da difusão longitudinal. Observe que o efeito é muito menos pro-

[10] E. Katz, K. L. Ogan, and R. P. W. Scott, *J. Chromatogr.*, 1983, *270*, 51.

TABELA 26-3 Processos Cinéticos que Contribuem para o Alargamento do Pico

Processo	Termo na Equação 26-19	Relação entre as Propriedades da Coluna* e do Analito
Caminhos múltiplos de fluxo	A	$A = 2\lambda d_p$
Difusão longitudinal	B/u	$\frac{B}{u} = \frac{2\gamma D_M}{u}$
Transferência de massa para e da fase líquida estacionária	$C_E u$	$C_E u = \frac{f_E(k')d_f^2}{D_E} u$
Transferência de massa na fase móvel	$C_M u$	$C_M u = \frac{f_M(k')d_p^2}{D_M} u$

*u, D_E, D_M, d_f, d_p, k' estão definidos na Tabela 26-2.
$f(x)$ = função de x.
λ, γ: constantes que dependem da qualidade da fase estacionária.
B: coeficiente de difusão longitudinal.
C_E, C_M: coeficientes de transferência de massa nas fases estacionária e móvel, respectivamente.

nunciado na cromatografia líquida porque os coeficientes de difusão em líquidos são algumas ordens de magnitude menores do que em gases. De fato, para a maioria dos líquidos, B/u aproxima-se de zero em relação aos outros termos da Equação 26-19. Assim, o mínimo mostrado na Figura 26-7, às vezes, não é observado.

Coeficientes de Transferência de Massa (C_E e C_M). A necessidade de dois coeficientes de transferência de massa C_E e C_M na Equação 26-19 surge porque o equilíbrio entre a fase móvel e a estacionária é estabelecido tão lentamente que uma coluna cromatográfica sempre opera sob condições de não-equilíbrio. Conseqüentemente, moléculas do analito na parte dianteira de uma banda são arrastadas para a frente antes de terem tempo para entrar em equilíbrio com a fase estacionária e, portanto, de ficarem retidas. Analogamente, o equilíbrio não é alcançado na parte posterior da banda e moléculas são deixadas para trás na fase estacionária devido ao movimento rápido da fase móvel.

O alargamento da banda devido a efeitos de transferência de massa surge porque as várias correntes estão fluindo na fase móvel dentro da coluna e a camada de contato com a fase estacionária têm ambas espessuras finitas. Conseqüentemente, é necessário um tempo para que moléculas de soluto difundam do interior dessas fases para as interfaces nas quais ocorre a transferência. Este tempo de atraso resulta na persistência das condições de não-equilíbrio ao longo do comprimento da coluna. Se as velocidades de transferência de massa dentro das duas fases fossem infinitas, não ocorreria alargamento desse tipo.

Observe que a extensão de ambos os alargamentos, longitudinal e de transferência de massa, depende da velocidade de difusão das moléculas do analito mas a direção da difusão nos dois casos é diferente. O alargamento longitudinal vem da tendência das moléculas de se moverem nas direções que tendem a ser paralelas ao fluxo enquanto o alargamento por transferência de massa ocorre a partir da difusão que tende a ser perpendicular ao fluxo. Como conseqüência, a extensão do alargamento longitudinal está *inversamente* relacionado com a vazão. Ao contrário, com relação ao alargamento devido à transferência de massa, quanto mais rápida a fase móvel, menor o tempo disponível para que o equilíbrio seja atingido. Assim, como mostrado pelos dois últimos termos da Equação 26-19, o efeito de transferência de massa sobre a altura do prato é diretamente proporcional à velocidade u do movimento da fase móvel.

O Termo de Transferência de Massa da Fase Estacionária ($C_E u$). A terceira equação da Tabela 26-3 revela que, quando a fase estacionária é um líquido imobilizado, o coeficiente de transferência de massa é proporcional à função complexa $f_E(k')$ do fator de retenção k', é diretamente proporcional ao quadrado da espessura do filme sobre as partículas do suporte d_f^2 e é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão D_E do soluto no filme. O efeito dessa relação pode ser compreendido observando-se que estes fatores influenciam a freqüência média segundo a qual as moléculas do analito alcançam a interface na qual pode ocorrer a transferência para a fase móvel. Por exemplo, em filmes espessos, em média, as moléculas devem viajar mais para alcançar a superfície. Com coeficiente de difusão menores, elas viajam mais lentamente. A conseqüência de ambos os fatores é uma menor velocidade de transferência de massa e um aumento da altura do prato.

O Termo de Transferência de Massa da Fase Móvel ($C_M u$). Como mostrado pela quarta equação da Tabela 26-3, o coeficiente de transferência de massa da fase móvel C_M é uma função complexa $f_M(k')$ do fator de retenção k', é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula da fase estacionária d_p^2 e é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão da fase móvel D_M.

Efeito da Velocidade da Fase Móvel nos Termos da Equação 26-19. A Figura 26-9 dá uma idéia da qualidade do ajuste da equação de van Deemter a dados típicos. O analito eluído foi acetato de benzila em uma solução de *n*-hexano contendo uma porcentagem baixa de acetato de etila. Os pontos na curva superior são experimentais e a curva sólida foi obtida por ajuste numérico da equação de van Deemter aos dados. As curvas da parte inferior da figura também mostram a contribuição dos efeitos combinados de múltiplos caminhos, difusão longitudinal e transferência de massa.

Resumo dos Métodos para Redução do Alargamento da Zona. Duas importantes variáveis controláveis que afetam a eficiência da coluna são o diâmetro das partículas da fase estacionária e o diâmetro da coluna. O efeito do diâmetro da partícula está demostrado pelos dados da Figura 26-10. Para tirar vantagem do efeito do diâmetro da coluna, tem sido usadas ultimamente colunas de diâmetro cada vez menores.

Com fases móveis gasosas, a velocidade de difusão longitudinal pode ser reduzida apreciavelmente por abaixamento da temperatura e do coeficiente de difusão D_M. Em conseqüência, as alturas de pratos são significantemente menores em baixas temperaturas. Esse efeito geralmente não é notado em cromatografia líquida porque a difusão é lenta o bastante para que o termo da difusão longitudinal tenha pouco efeito sobre a altura do prato. Com fases estacionárias líquidas, a espessura da camada de líquido adsorvida deve ser minimizada, uma vez que C_E na Equação 26-19 é proporcional ao quadrado da variável d_f (veja a terceira equação na Tabela 26-3).

26D OTIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA COLUNA

Uma separação cromatográfica é otimizada com a variação das condições experimentais até que os componentes de uma mistura sejam claramente separados com consumo mínimo de tempo. Os experimentos de otimização visam à (1) redução do alargamento de zona ou (2) alteração das velocidades relativas de migração dos componentes. Como mostrado na Seção 26C, o alargamento da zona é aumentado por variáveis cinéticas que aumentam a altura do prato de uma coluna. As velocidades de migração, por outro lado, variam devido à alteração das variáveis que afetam a retenção e os fatores de separação da solução (Seção 26B).

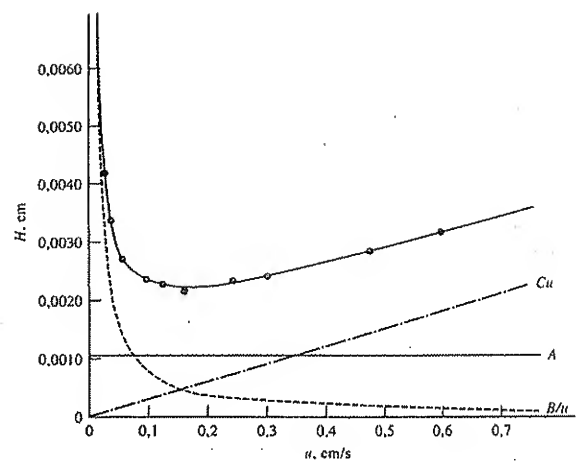


Figura 26-9 Gráfico de van Deemter para uma coluna empacotada usada em cromatografia líquida. Os pontos na curva superior são experimentais: a curva com linha contínua é teórica, obtida através de ajuste de dados na equação de van Deemter. As contribuições dos vários termos de velocidade são mostrados nas curvas inferiores: A, efeito dos múltiplos caminhos; B/u, difusão longitudinal; Cu, transferência de massa para ambas as fases (*de E. Katz, K. L. Ogan and R. P. W. Scott, J.* Chromatogr., *1983*, 270, 51; *com permissão*)

26D-1 Resolução da Coluna

A *resolução* R_E de uma coluna fornece uma medida quantitativa da sua habilidade em separar dois analitos. O significado deste termo está ilustrado na Figura 26-11, que consiste de cromatogramas para as espécies A e B em três colunas com diferentes resoluções. A resolução da coluna é definida como

$$R_E = \frac{\Delta Z}{W_A/2 + W_B/2} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \qquad (26\text{-}20)$$

onde todos os termos do lado direito da equação estão representados na figura.

Fica evidente pela Figura 26-11, que uma resolução de 1,5 permite a separação essencialmente completa dos dois componentes, enquanto que uma resolução de 0,75 não. Com uma resolução de 1,0, a zona A contém cerca de 4% de B e a zona B contém quantidade similar de A. Em resolução de 1,5, a superposição é de cerca de 0,3%. A resolução para uma dada fase estacionária pode ser melhorada com o alongamento da coluna, aumentando assim o número de pratos. Uma conseqüência adversa da adição de pratos, entretanto, é o aumento no tempo necessário para a separação.

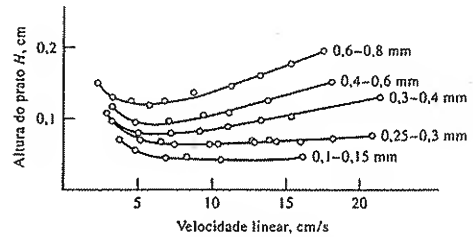


Figura 26-10 Efeito do tamanho de partícula sobre a altura do prato. Os números à direita são os diâmetros das partículas (*de J. Boheman and J. H. Purnell, in Gas Chromatography*, 1958, *D. H. Desty, Ed. New York: Academic Press, 1958; com permissão de Butterworths, Stoneham, MA*)

26D-2 O Efeito da Retenção e dos Fatores de Separação Sobre a Resolução

É útil desenvolver uma relação matemática entre a resolução de uma coluna e os fatores de retenção k'_A e k'_B para dois solutos, o fator de separação α e o número de pratos N que compõem a coluna. Com esta finalidade, vamos considerar dois solutos A e B com tempos de retenção tão próximos que podemos considerar

$$W_A = W_B \approx W$$

A Equação 26-20 assume a forma

$$R_E = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{W}$$

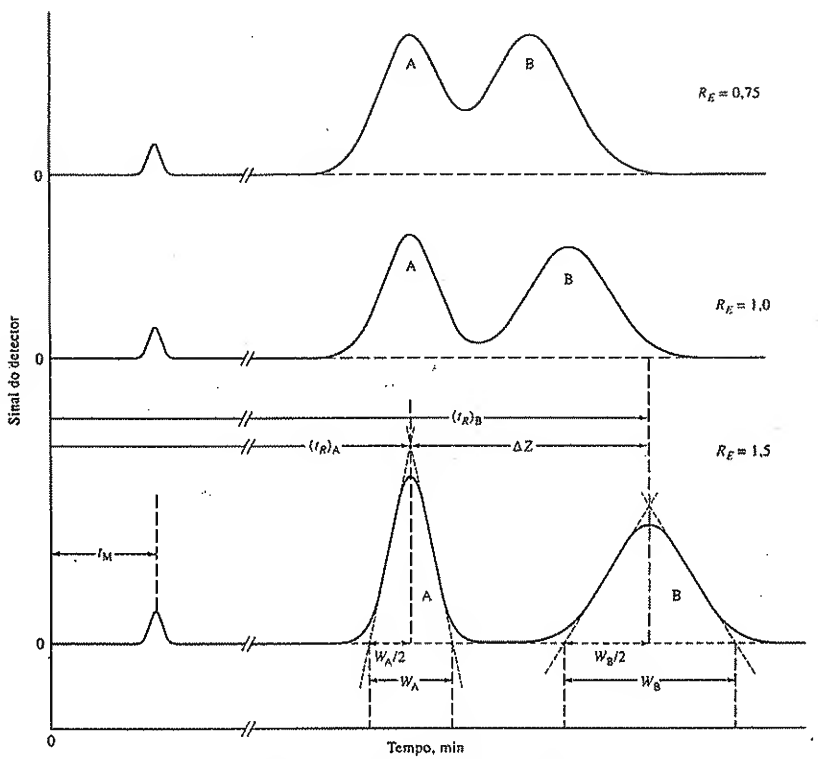


Figura 26-11 Separações com três resoluções. Neste caso, $R_E = 2\Delta Z/(W_A + W_B)$.

A Equação 27-17 permite a expressão de W em termos de $(t_R)_B$ e N, que pode ser substituído, resultando:

$$R_E = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{(t_R)_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

A substituição da Equação 26-8 e seu rearranjo leva a uma expressão para R_E em termos dos fatores de retenção para A e B. Assim,

$$R_E = \frac{k'_B - k'_A}{1 + k'_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

Vamos eliminar k'_A nesta expressão substituindo a Equação 26-10. Com um rearranjo, obtemos

$$R_E = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_B}{1 + k'_B}\right) \qquad (26\text{-}21)$$

Com freqüência, deseja-se calcular o número de pratos teóricos para atingir uma certa resolução. Uma expressão para essa grandeza é obtida por rearranjo da Equação 26-21 para dar

$$N = 16R_E^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k'_B}{k'_B}\right)^2 \qquad (26\text{-}22)$$

Formas simplificadas das Equações 26-21 e 26-22 são, às vezes, encontradas quando aplicadas a um par de solutos cujas constantes de distribuição são similares o bastante para tornar difícil a sua separação. Assim, quando $K_A \approx K_B$, conclui-se da Equação 26-5 que $k'_A \approx k'_B = k'$ e da Equação 26-9 que $\alpha \rightarrow 1$. Com essas aproximações, as Equações 26-21 e 26-22 reduzem-se a

$$R_E = \frac{\sqrt{N}}{4}(\alpha - 1)\left(\frac{k'}{1 + k'}\right) \qquad (26\text{-}23)$$

$$N = 16R_E^2\left(\frac{1}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k'}{k'}\right)^2 \qquad (26\text{-}24)$$

onde k' é a média entre k'_A e k'_B.

26D-3 O Efeito da Resolução Sobre o Tempo de Retenção

Antes de considerar em detalhes o significado das quatro equações acima deduzidas, vale a pena desenvolver uma equação para uma característica de desempenho relativo de uma coluna, a saber, o tempo necessário para a separação completa dos solutos A e B. É claro que o que se deseja em cromatografia é a melhor resolução possível no menor intervalo de tempo. Infelizmente, essas duas propriedades não podem ser maximizadas sob as mesmas condições e deve-se procurar o melhor compromisso para ambos os fatores.

O tempo para a realização de uma separação é determinado pela velocidade $\bar{v}_B$ do soluto que se move mais lentamente como dado pela Equação 26-2. Isto é,

$$\bar{v}_B = \frac{L}{(t_R)_B}$$

A combinação dessa expressão com 26-6 e 26-12 leva a:

$$(t_R)_B = \frac{NH(1 + k'_B)}{u}$$

onde $(t_R)_B$ é o tempo necessário para conduzir o pico de B para o final da coluna quando a velocidade da fase móvel é u. Quando esta equação é combinada com a Equação 26-22 e rearranjada, verificamos que:

$$(t_R)_B = \frac{16R_E^2 H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \frac{(1 + k'_B)^3}{(k'_B)^2} \qquad (26\text{-}25)$$

26D-4 Variáveis que Afetam a Eficiência da Coluna

As Equações 26-21 e 26-25 são importantes porque servem como guias na escolha das condições que permitem o usuário da cromatografia atingir o objetivo, às vezes ilusório, de separação nítida no mínimo de tempo. Um exame destas equações revela que cada uma é composta de três partes. A primeira está relacionada com os efeitos cinéticos que levam ao alargamento da banda e consiste em $\sqrt{N}$ ou H/u. O segundo e o terceiro termo estão relacionados com a termodinâmica dos constituintes que estão sendo separados – isto é, com a magnitude relativa das suas constantes de distribuição e com os volumes das fases móvel e estacionária. O segundo termo das Equações 26-21 e 26-25, que é um quociente que contém α, é um termo de seletividade que depende somente das propriedades dos dois solutos. O terceiro termo, que é um quociente contendo k'_B, depende das propriedades do soluto e da coluna.

Na busca de condições ótimas para obtenção da separação desejada, deve-se manter em mente que os parâmetros fundamentais, α, k' e N (ou H), podem ser ajustados de modo mais ou menos independente. Assim, α e k' podem ser alterados mais facilmente variando-se a temperatura ou a composição da fase móvel. Também pode-se empregar, apesar de ser menos conveniente, um tipo diferente de fase estacionária. Como vimos, é possível mudar N mudando-se o comprimento da coluna e mudar H alterando a velocidade da fase móvel, o tamanho de partícula da fase estacionária, a viscosidade da fase móvel (e, portanto, D_M ou D_E) e a espessura do filme de líquido adsorvido que constitui a fase estacionária (veja a Tabela 26-3).

Variação de N

Um modo óbvio de melhorar a resolução é aumentar o número de pratos na coluna (Equação 26-21). Como mostrado no Exemplo 26-1 que vem a seguir, esse expediente é geralmente custoso em termos de tempo necessário para completar a separação, a menos que o aumento de N seja realizado por redução de H em vez de alongamento da coluna.

EXEMPLO 26-1

Verificou-se que as substâncias A e B têm tempos de retenção de, respectivamente, 16,40 e 17,63 minutos em uma coluna de 30,0 cm. Espécies não-retidas passam através da coluna em 1,30 min. As larguras dos picos (na base) para A e B são, respectivamente, 1,11 e 1,21 min. Calcule: **(a)** a resolução da coluna, **(b)** o número médio de pratos na coluna, **(c)** a altura do prato, **(d)** o comprimento da coluna necessário para obter resolução de 1,5, **(e)** o tempo necessário para eluir a substância B na coluna mais longa e **(f)** a altura do prato necessária para resolução de 1,5 na coluna original de 30 cm no tempo original. Fazendo as substituições na Equação 26-20, obtém-se

(a) $$R_E = \frac{2(17,63\text{ min} - 16,40\text{ min})}{(1,11\text{ min} + 1,21\text{ min})}$$
$$= 1,06$$

(b) A Equação 26-17 permite o cálculo de N. Assim,

$$N = 16\left(\frac{16,40\text{ min}}{1,11\text{ min}}\right)^2 = 3,49 \times 10^3$$

e

$$N = 16\left(\frac{17,63\text{ min}}{1,21\text{ min}}\right)^2 = 3,40 \times 10^3$$

$$N_{médio} = \left(\frac{3,49 \times 10^3 + 3,40 \times 10^3}{2}\right)$$
$$= 3,44 \times 10^3 = 3,4 \times 10^3$$

(c) $$H = L/N = \frac{30,0\,\text{cm}}{3,44\times10^{3}}$$
$$= 8,7\times10^{-3}\,\text{cm}$$

(d) k' e α não mudam com aumento de N nem de L. Então, substituindo N_1 e N_2 na Equação 26-21 e dividindo uma das equações resultantes pela outra, obtém-se

$$\frac{(R_E)_1}{(R_E)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}}$$

onde os subscritos 1 e 2 referem-se, respectivamente, à coluna original e à coluna mais longa. Substituindo os valores apropriados para N_1, $(R_E)_1$ e $(R_E)_2$, obtém-se:

$$\frac{1,06}{1,5} = \frac{\sqrt{3,44\times10^{3}}}{\sqrt{N_2}}$$

$$N_2 = 3,44\times10^{3}\left(\frac{1,5}{1,06}\right)^2 = 6,9\times10^{3}$$

Substituindo na Equação 26-12:

$$L = N\times H$$
$$= 6,9\times10^{3}\times8,7\times10^{-23}\,\text{cm} = 60\,\text{cm}$$

(e) Substituindo $(R_E)_1$ e $(R_E)_2$ na Equação 26-25 e dividindo, obtém-se:

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_E)_1^2}{(R_E)_2^2} = \frac{17,63}{(t_R)_2} = \frac{(1,06)^2}{(1,5)^2}$$

e

$$(t_R)_2 = 35\,\text{min}$$

Assim, obter a resolução otimizada de 1,5 requer que o tempo de separação seja duplicado.

(f) Substituindo H_1 e H_2 na Equação 26-25 e dividindo-se uma equação resultante pela outra, obtém-se:

$$\frac{(t_R)_B}{(t_R')_B} = \frac{(R_E)_1^2}{(R_E)_2^2}\times\frac{H_1}{H_2}$$

onde os subscritos 1 e 2 referem-se, respectivamente, à altura do prato original e à altura nova. Rearranjando:

$$H_2 = H_1\frac{(R_E)_1^2}{(R_E)_2^2} = 8,7\times10^{-3}\,\text{cm}\,\frac{(1,06)^2}{(1,5)^2}$$
$$= 4,3\times10^{-3}\,\text{cm}$$

Assim, para atingir resolução de 1,5 em 17,63 min em uma coluna de 30 cm, a altura do prato deve ser reduzida à metade.

Variação em H

No Exemplo 26-1, foi mostrado que uma melhora significativa na resolução pode ser obtida sem custo no tempo se a altura do prato for reduzida. A Tabela 26-3 revela as variáveis que podem ser manipuladas para atingir este objetivo. Observe que o decréscimo no tamanho da partícula da fase estacionária leva a melhoras acentuada em H. Para fases móveis líquidas, nas quais B/u é geralmente desprezível, alturas de prato reduzidas também podem ser obtidas por redução da viscosidade do solvente, aumentando assim o coeficiente de difusão da fase móvel.

Variação do Fator de Retenção

Freqüentemente, uma separação pode ser melhorada de modo significativo pela manipulação do fator de retenção k_B'. O aumento de k_B' aumenta a resolução (mas à custa do tempo de eluição). Para determinar o intervalo ótimo de valores de k_B', convém escrever a Equação 26-21 na forma

$$\frac{R}{E} = \frac{Qk_B'}{1+k_B'}$$

e a Equação 26-25 como

$$(t_R)_B = Q'\frac{(1+k_B')^3}{(k_B')^2}$$

onde Q e Q' contêm o restante dos termos das duas equações. A Figura 26-12 mostra um gráfico de R_E/Q e $(t_R)_B/Q'$ em função de k_B', considerando que Q e Q' permanecem aproximadamente constantes. É claro que os valores de k_B' maiores que 10 devem ser evitados porque aumentam pouco a resolução mas acentuadamente o tempo necessário para a separação. O mínimo da curva de tempo de eluição ocorre quando k_B' tem valor da ordem de 2. Muitas vezes, então, o valor ótimo de k_B', levando em conta a resolução e o tempo gasto, está no intervalo de 1 a 5.

Geralmente, o modo mais fácil de melhorar a resolução é por otimização de k'. Para fases móveis gasosas, k' freqüentemente pode ser melhorado por aumento de temperatura. Para fases móveis líquidas, mudanças na composição do solvente costumam permitir manipulação de k' de modo a obter-se separações melhores. Um exemplo do efeito significativo que mudanças relativamente simples no solvente podem causar é demonstrado na Figura 26-13. Neste caso, variações modestas nas razões metanol/água convertem cromatogramas insatisfatórios (a e b) em outros com picos bem-separados para cada componente (c e d). Para muitas finalidades, o cromatograma mostrado em (c) seria o melhor, uma vez que mostra resolução adequada em um tempo mínimo.

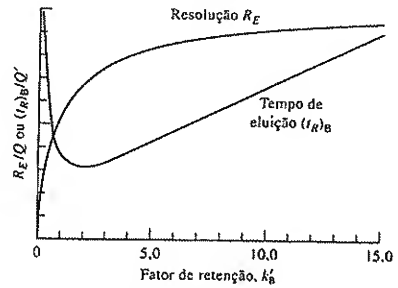


Figura 26-12 Efeito do fator de retenção k_B' sobre a resolução R_E e o tempo de eluição $(t_R)_B$. Considera-se que Q e Q' permanecem constantes com variação de k_B'.

Variação no Fator de Separação

Quando α se aproxima da unidade, otimizar k' e aumentar N não é suficiente para uma separação satisfatória de dois solutos em um tempo razoável. Sob estas circunstâncias, deve-se pensar em um meio de aumentar α, mantendo k' em um intervalo de 1 a 10. Várias opções estão disponíveis. Em ordem decrescente de uso conforme as expectativas e conveniências, as opções incluem: (1) mudança de composição da fase móvel, incluindo variações de pH; (2) variações na temperatura da coluna; (3) mudança na composição da fase estacionária; (4) uso de efeitos químicos especiais.

Um exemplo do uso da opção (1) foi relatado para a separação de anisol ($C_6H_5OCH_3$) e benzeno.[11] Com uma fase móvel constituída de mistura 50% de água e metanol, k' para os dois solutos foi respectivamente de 4,5 e 4,7, e α apenas 1,04. A substituição de fase móvel aquosa contendo 37% de tetrahidrofurano forneceu valores de k' de 3,9 e 4,7 e α de 1,20. A superposição dos picos foi significativa no primeiro sistema de solventes e desprezível no segundo.

Em separações envolvendo ácidos ou bases ionizáveis, a alteração de pH da fase móvel permite a manipulação de valores de α sem maiores alterações em k'. O resultado é uma separação mais eficiente.

Um método menos conveniente mas altamente efetivo de melhorar α mantendo os valores de k' no seu intervalo ótimo é alterar a composição química da fase estacionária. Para tirar vantagem desta opção, a maioria dos laboratórios que fazem separações cromatográficas com freqüência mantêm várias colunas que podem ser trocadas sem muito esforço.

Aumentos de temperatura usualmente causam aumento de k' mas têm pouco efeito sobre os valores de α em cromatografia líquido-líquido e líquido-sólido. Ao contrário, em cromatografia de troca iônica, o efeito da temperatura pode exercer efeitos grandes o bastante para fazer com que esta opção seja explorada antes de mudanças no empacotamento da coluna.

Um último método para aumentar a resolução consiste em incorporar na fase estacionária uma espécie que complexe ou interaja de algum outro modo com um ou mais componentes da amostra. Um exemplo bem-conhecido do uso desta opção é o caso do uso de um adsorvente impregnado com um sal de prata que melhora a separação de olefinas devido à formação de complexos entre os íons de prata e os compostos orgânicos insaturados.

[11] L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd ed., p. 75. New York: Wiley, 1979.

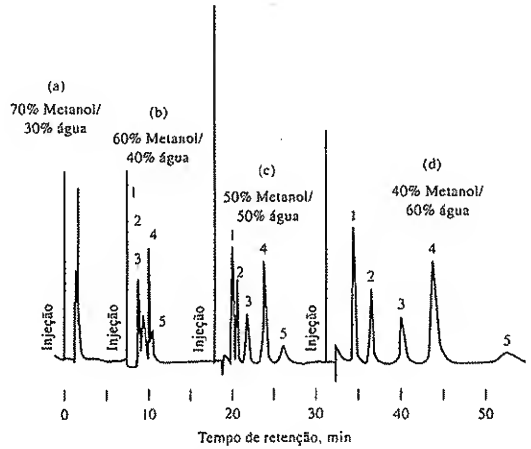


Figura 26-13 Efeito da variação do solvente sobre os cromatogramas. Analitos: (1) 9,10-antraquinona; (2) 2-metil-9,10-antraquinona; (3) 2-etil-9,10-antraquinona; (4) 1,4-dimetil-9,10-antraquinona; (5) 2-*t*-butil-9,10-antraquinona (*cortesia da DuPont Instruments Systems, Wilmington, DE*)

26D-5 O Problema Geral da Eluição

A Figura 26-14 ilustra cromatogramas hipotéticos de mistura de seis componentes constituídas de três pares de componentes com constantes de distribuição e fatores de retenção bem-diferentes. No cromatograma (a), as condições foram ajustadas de modo que os fatores de retenção dos componentes 1 e 2 (k_1' e k_2') caiam no intervalo ótimo entre 2 e 5. Os fatores correspondentes para os outros componentes estão, entretanto, muito distantes do ótimo. Assim, os picos 5 e 6 aparecem somente depois de um tempo muito longo. Além disso, estes picos são tão largos que pode ser difícil identificá-los sem ambigüidade.

Como mostrado no cromatograma (b), a mudança nas condições para otimizar a separação dos componentes 5 e 6 agrupa os picos dos quatro primeiros componentes indicando que a resolução não é satisfatória. Entretanto, neste caso, o tempo de eluição total é ideal.

Um terceiro conjunto de condições, nas quais os valores de k' para os componentes 3 e 4 são ótimos, resulta no cromatograma (c). Novamente, a separação dos outros dois pares não é inteiramente satisfatória.

O fenômeno ilustrado na Figura 26-14 é encontrado com freqüência e recebe um nome – *problema geral da eluição*. Uma solução comum para esse problema é mudar as condições que determinam os valores de k' conforme ocorre a separação. Estas mudanças podem ser feitas continuamente ou passo a passo. Assim, para a mistura mostrada na Figura 26-14, as condições de partida poderiam ser as que produzem o cromatograma (a). Imediatamente após a eluição dos componentes 1 e 2, entretanto, as condições poderiam ser mudadas para as que fossem ótimas para a separação de 3 e 4 (como no cromatograma c). Com o aspecto dos picos destes componentes, a eluição seria completada sob as condições usadas para produzir o cromatograma (b). Geralmente, esse procedimento leva a picos satisfatórios para todos os componentes de uma mistura, em um tempo mínimo.

Para cromatografia líquida, variações de k' decorrem de variações na composição da fase móvel durante a eluição (*gradiente de eluição* ou *programação de solvente*). Para cromatografia gasosa, o aumento de temperatura (*programação de temperatura*) atua para atingir condições ótimas de separação.

26E RESUMO DAS RELAÇÕES IMPORTANTES NA CROMATOGRAFIA

O número de grandezas, termos e relações empregadas em cromatografia é grande e confuso. As Tabelas 26-4 e 26-5 resumem as definições e equações mais importantes usadas nos três próximos capítulos.

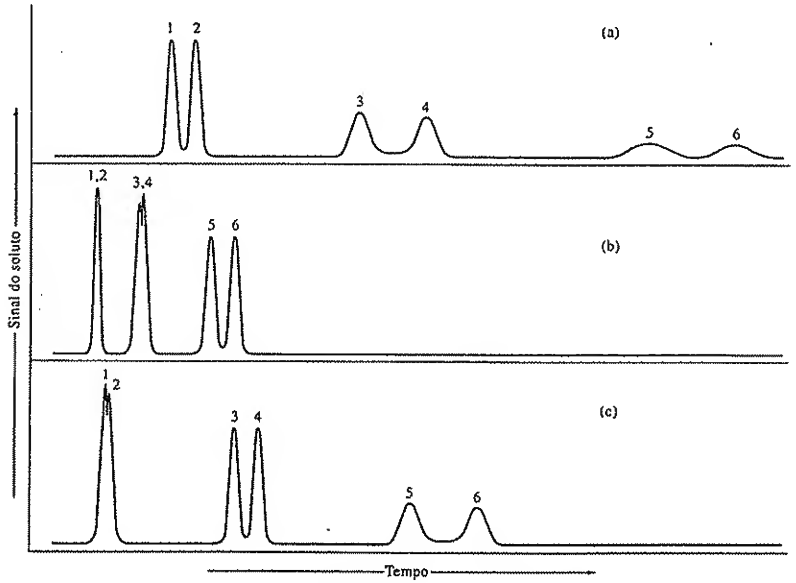


Figura 26-14 Ilustração do problema geral da eluição em cromatografia.

TABELA 26-4 Relações e Grandezas Experimentais Importantes em Cromatografia

Nome	Símbolo da Grandeza Experimental	Determinação por
Tempo de migração, espécies não-retidas	t_M	Cromatograma (Figura 26-6)
Tempos de retenção, espécies A e B	$(t_R)_A$, $(t_R)_B$	Cromatograma (Figura 26-6)
Tempo de retenção ajustado, espécie A	$(t_R')_A$	$(t_R')_A = (t_R)_A - t_M$
Larguras de pico, espécies A e B	W_A, W_B	Cromatograma (Figura 26-6)
Comprimento da coluna empacotada	L	Medida direta
Vazão	F	Medida direta
Volume da fase estacionária	V_E	Dados de preparo do empacotamento
Concentração do analito nas fases móvel e estacionária	c_M, c_E	Análise e dados de preparação.

26F APLICAÇÕES DA CROMATOGRAFIA

A cromatografia cresceu e tornou-se o primeiro método de separação de espécies químicas muito semelhantes. Além disso, ela pode ser empregada na identificação qualitativa e na determinação quantitativa das espécies separadas.[12] Esta seção considera algumas características gerais da cromatografia como ferramenta para a realização de uma análise.

26F-1 Análise Qualitativa

Um cromatograma fornece apenas uma peça de informação qualitativa acerca de cada espécie em uma amostra, a saber, seu tempo de retenção ou sua posição sobre a fase após um certo período de eluição. Dados adicionais podem, de certo, ser obtidos dos cromatogramas envolvendo diferentes fases móveis e estacionárias e várias temperaturas de eluição. E ainda, a quantidade de informação que pode ser obtida através da cromatografia é pequena se comparada com a quantidade fornecida por um único espectro IV, NMR ou de massa. Além disso, dados espectroscópicos de comprimentos de onda ou de freqüência podem ser determinados com precisão muito maior do que o correspondente cromatográfico (t_R).

[12] Para um artigo de revisão sobre o desenvolvimento e as aplicações de cromatografia analítica, veja M. V. Novotny, *Science*, 1989, *246*, 51; *LC-GC*, 1992, *10*, 211.

TABELA 26-5 Relações e Grandezas Teóricas Importantes em Cromatografia

Nome	Cálculo de Grandezas Deduzidas	Relação com Outras Grandezas
Velocidade linear da fase móvel	$u = L/t_M$	
Volume de fase móvel	$V_M = t_M F$	
Fator de retenção	$k' = (t_R - t_M)/t_M$	$k' = \frac{KV_E}{V_M}$
Constante de distribuição	$K = \frac{k'V_M}{V_E}$	$K = \frac{c_E}{c_M}$
Fator de separação	$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M}$	$\alpha = \frac{k_B'}{k_A'} = \frac{K_B}{K_A}$
Resolução	$R_E = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B}$	$R_E = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k_B'}{1 + k_B'}\right)$
Número de pratos	$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$	$N = 16R_E^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k_B'}{k_B'}\right)^2$
Altura do prato	$H = L/N$	
Tempo de retenção	$(t_R)_B = \frac{16R_E^2 H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \frac{(1 + k_B')^3}{(k_B')^2}$	

O que foi recém dito não deve ser interpretado como se a cromatografia não fosse importante em aplicações qualitativas. É uma ferramenta amplamente usada para reconhecer a presença ou a ausência de componentes de misturas contendo um número limitado de espécies possíveis cujas identidades sejam conhecidas. Por exemplo, 30 ou mais aminoácidos de uma proteína hidrolisada podem ser detectados com grau relativamente alto de confiança por meio de um cromatograma. Entretanto, a confirmação da identidade requer investigação espectroscópica ou química dos componentes isolados. Observe que a identificação espectroscópica positiva seria, de modo geral, impossível em uma amostra complexa sem a separação cromatográfica preliminar. Assim, a cromatografia é um precursor crucial de análises espectroscópicas qualitativas.

É importante observar que os cromatogramas podem não levar à identificação positiva das espécies presentes na amostra mas fornecem evidência segura da *ausência* de certos compostos. Assim, se a amostra não produz um pico no mesmo tempo de retenção que um determinado padrão usado em condições idênticas, pode-se considerar que o composto em questão está ausente (ou sua presença ocorre em nível de concentração abaixo do limite de detecção do procedimento).

26F-2 Análise Quantitativa

A cromatografia deve, em parte, seu crescimento rápido durante as últimas quatro décadas à sua velocidade, à sua simplicidade, ao seu custo relativamente baixo e à sua ampla aplicação como ferramenta de separação. Entretanto, sem dúvida, sua utilização não teria se difundido tanto se não fosse o fato de ela fornecer informação quantitativa útil sobre as espécies separadas. Logo, é importante discutir alguns aspectos quantitativos que se aplicam a todos os tipos de cromatografia.

A cromatografia quantitativa em coluna está baseada na comparação da altura ou da área do pico do analito com a de um ou mais padrões. Em cromatografia planar, a área coberta pela espécie separada funciona como parâmetro analítico. Se as condições forem controladas apropriadamente, estes parâmetros variam linearmente com a concentração.

Análise Baseada em Altura de Pico

A altura de um pico cromatográfico é obtida ligando-se as linhas de base dos dois lados do pico por uma linha reta e medindo-se a distância perpendicular desta linha ao pico. Esta medida pode ser feita facilmente com razoável precisão. É importante observar, no entanto, que as alturas dos picos estão relacionadas inversamente com as suas larguras. Assim, resultados precisos são obtidos com as alturas de picos apenas se as variações nas condições da coluna não alterarem as larguras dos picos durante o período de tempo requerido para obtenção dos cromatogramas para a amostra e o padrão. As variáveis que devem ser bem-controladas são temperatura da coluna, velocidade de fluxo do eluente e velocidade de injeção da amostra. Além disso, deve-se ter cuidado em evitar sobrecarga da coluna. O efeito da velocidade de injeção da amostra é particularmente crítico para os primeiros picos de um cromatograma. Erros relativos de 5 a 10% por este motivo não são raros com injeção por seringas.

Análise Baseada em Áreas de Picos

As áreas de picos são independentes de efeitos de alargamento devido às variáveis mencionadas no parágrafo anterior. Deste ponto de vista, portanto, as áreas constituem uma variável analítica mais satisfatória do que as alturas dos picos. Por outro lado, as alturas dos picos são medidas mais facilmente e, no caso de picos estreitos, determinadas com maior precisão.

A maioria dos instrumentos cromatográficos modernos está equipada com integradores eletrônicos digitais que permitem o cálculo preciso das áreas dos picos. Se um destes equipamentos não estiver disponível, pode-se fazer uma estimativa manual. Um método simples, que funciona com picos simétricos de larguras razoáveis, é multiplicar a altura do pico pela sua largura à meia altura. Outros métodos envolvem o uso de um planímetro ou o recorte do pico que aparece no gráfico e a determinação da sua massa, em relação à massa de uma área conhecida do papel. Em geral, técnicas manuais de integração fornecem resultados reprodutíveis em cerca de 2 a 5%. Integradores digitais são, pelo menos, uma ordem de grandeza mais precisos.[13]

Calibração e Padrões

O método mais direto para análises cromatográficas quantitativas envolve a preparação de uma série de soluções-padrão de composições próximas da solução desconhecida. Os cromatogramas dos padrões são então obtidos e as alturas ou as áreas dos picos, lançadas em gráfico em função da concentração. A curva obtida com esses dados deve ser uma reta que passe pela origem. As análises serão realizadas baseadas nesta curva. Para maior exatidão, a padronização deve ser refeita com freqüência.

A fonte mais importante de erro na análise por esse método geralmente é a incerteza no volume da amostra. Ocasionalmente, a velocidade de injeção também é um fator de erro. Comumente, as amostras são pequenas (~1 μL) e as incertezas associadas à injeção de um volume reprodutível desse tamanho com uma microsseringa pode chegar a um erro relativo de várias partes por cento. A situação é exacerbada na cromatografia gás-líquido, na qual a amostra deve ser injetada em uma entrada aquecida. Neste caso, a evaporação na ponta da agulha pode levar a grandes variações no volume injetado. Erros no volume da amostra podem ser reduzidos a 1 ou 2% relativos, por meio de uma válvula rotatória, como a mostrada na Figura 27-4.

[13] Veja *Chromatographic Integration Methods*, R. M. Smith, Ed.: Boca Raton, FL, 1990.

Método do Padrão Interno

A maior precisão em cromatografia quantitativa é obtida com o uso de padrões internos porque são evitadas as incertezas introduzidas na injeção da amostra. Neste procedimento, uma quantidade de uma substância medida cuidadosamente, que atua como padrão interno, é introduzida em cada padrão e na amostra e a razão entre as áreas (ou as alturas) do pico do analito e do pico do padrão interno (ou alturas) funciona como parâmetro analítico. Para que esse método tenha sucesso, é necessário que o pico do padrão interno seja bem-separado dos picos de todos os outros componentes da amostra ($R_S > 1{,}25$). Por outro lado, o pico do padrão deve ser próximo do pico do analito. Com um padrão interno adequado, precisões relativas melhores do que 1% podem comumente ser obtidas.

Método de Normalização da Área

Uma outra abordagem que evita as incertezas associadas com a injeção da amostra é o método de normalização da área. Nesse caso é necessária a eluição completa de todos os componentes da amostra. No método da normalização, as áreas de todos os picos eluídos são calculadas. Após a correção dessas áreas para diferenças na resposta do detector aos diferentes tipos de compostos, a concentração do analito é determinada pela razão da sua área com a área total de todos os picos. O exemplo a seguir ilustra o procedimento.

Infelizmente, com freqüência não é prático ajustar as condições de modo que todos os componentes eluam na coluna em um período razoável. Em conseqüência, o método de normalização da área tem aplicações limitadas.

EXEMPLO 26-2

O método de normalização da área foi aplicado na determinação dos alcoóis normal- , secundário- , iso- e terciário-butílico. Para determinar o fator de resposta relativo para os alcoóis, foi preparada uma solução-padrão de alcoóis e seu cromatograma gasoso foi observado. Os resultados foram os seguintes:

Álcool	Massa Utilizada, g	% em Peso de Álcool	Área do Pico, A, cm^2	% de Área	Fator Relativo de Resposta, *F*
n-Butil	0,1731	24,61	3,023	8,141	1,000
i-Butil	0,1964	27,92	3,074	9,083	1,116
s-Butil	0,1514	21,52	3,112	6,915	0,849
t-Butil	0,1826	25,96	3,004	8,642	1,062
	Σm = 0,7035	Σ % = 100,00	Σ A = 12,213		

Os fatores relativos de resposta foram obtidos dividindo-se os dados da quinta coluna por 8,141, que é o dado da primeira linha desta coluna.

Uma amostra contendo somente os quatro alcoóis forneceu os seguintes dados. Calcule a porcentagem em peso de cada álcool presente.

Álcool	Área do Pico, cm^2	Área × *F*	% em Peso de Álcool
n-Butil	1,731	1,731	18,18
i-Butil	3,753	4,188	43,99
s-Butil	2,845	2,415	25,36
t-Butil	1,117	1,186	12,46
		Σ = 9,521	99,99

26G QUESTÕES E PROBLEMAS

26-1 Defina:
(a) eluição
(b) fase móvel
(c) fase estacionária
(d) constante de distribuição
(e) tempo de retenção
(f) fator de retenção
(g) fator de separação
(h) altura do prato
(i) difusão longitudinal
(j) difusão por turbulência
(k) resolução de coluna
(l) eluente

26-2 Descreva o problema geral da eluição.

26-3 Liste as variáveis que levam ao alargamento de zona.

26-4 Qual é a diferença entre cromatografia gás-líquido e líquido-líquido?

26-5 Qual é a diferença entre cromatografia líquido-líquido e líquido-sólido?

26-6 Quais são as variáveis que provavelmente afetam o valor de α para um par de analitos?

26-7 Como o fator de retenção de um soluto pode ser manipulado?

26-8 Descreva um método para a determinação do número de pratos em uma coluna.

26-9 Quais são os efeitos da variação de temperatura sobre os cromatogramas?

26-10 Por que, em um gráfico de altura do prato *versus* vazão, ocorre um mínimo em vazões mais baixas na cromatografia líquida do que na cromatografia gasosa?

26-11 O que é gradiente de eluição?

26-12 Os dados abaixo se referem a uma coluna para cromatografia líquida:

comprimento da coluna	24,7 cm
vazão	0,313 mL/min
V_M	1,37 mL
V_E	0,164 mL

Um cromatograma de uma mistura de espécies A, B, C e D forneceu os seguintes dados:

	Tempo de retenção, min	Largura do Pico Base (W), min
não-retido	3,1	–
A	5,4	0,41
B	13,3	1,07
C	14,1	1,16
D	21,6	1,72

Calcule:
(a) o número de pratos para cada pico.
(b) o desvio-padrão e o valor médio de N.
(c) a altura do prato para a coluna.

26-13 A partir dos dados do Problema 26-12, calcule para cada espécie A, B, C e D:
(a) o fator de retenção.
(b) a constante de distribuição.

26-14 A partir dos dados do Problema 26-12, para as espécies B e C, calcule:
(a) a resolução.
(b) o fator de separação α.
(c) o comprimento de coluna necessário para obtenção de uma resolução de 1,5.
(d) o tempo necessário para separar B e C com resolução de 1,5.

26-15 A partir dos dados do Problema 26-12 para as espécies C e D, calcule:
(a) a resolução.

(b) o comprimento de coluna necessário para obtenção de uma resolução de 1,5.

26-16 Os dados abaixo foram obtidos por cromatografia gás-líquido em uma coluna empacotada de 40 cm:

Composto	t_R, min	$W_{1/2}$, min
ar	1,9	–
metilciclohexano	10,0	0,76
metilciclohexeno	10,9	0,82
tolueno	13,4	1,06

Calcule:
(a) o número médio de pratos a partir destes dados.
(b) o desvio-padrão do número médio em (a).
(c) a altura média do prato para a coluna.

26-17 Ainda com referência ao Problema 26-16, calcule o fator de resolução para:
(a) metilciclohexeno e metilciclohexano.
(b) metilciclohexeno e tolueno.
(c) metilciclohexano e tolueno.

26-18 Para se obter resolução de 1,5 na separação de metilciclohexano e metilciclohexeno no Problema 26-16:
(a) quantos pratos são necessários?
(b) qual o comprimento que a coluna deveria ter para que a mesma fase estacionária fosse empregada?
(c) qual seria o tempo de retenção para o metilciclohexeno na coluna do Problema 26-18b?

26-19 Supondo que V_E e V_M para a coluna no Problema 26-16 fossem, respectivamente, 19,6 e 62,6 mL e um pico não-retido de ar aparecesse depois de 1,9 min, calcule então:
(a) o fator de retenção para cada um dos três compostos.
(b) a constante de distribuição de cada um dos três compostos.
(c) fator de separação para metilciclohexano e metilciclohexeno.
(d) fator de separação para metilciclohexeno e tolueno.

26-20 Liste as variáveis que levam a (a) alargamento de zona e (b) separação de zona.

26-21 Qual é o efeito sobre um pico de cromatograma da introdução da amostra a uma velocidade muito lenta?

26-22 A partir dos estudos de distribuição, sabe-se que as espécies M e N têm constantes de distribuição entre água e hexano de 6,01 e 6,20 ($K = [M]_{H_2O}/[H]_{hex}$). As duas espécies são separadas por eluição com hexano em uma coluna empacotada com sílica gel, contendo água adsorvida. A razão V_E/V_M para a fase estacionária é de 0,422.
(a) Calcule o fator de retenção para cada um dos solutos.
(b) Calcule o fator de separação.
(c) Quantos pratos serão necessários para se obter resolução de 1,5?
(d) Qual será o comprimento necessário para a coluna se a altura do prato da fase estacionária for $2,2 \times 10^{-3}$ cm?
(e) Se for usada velocidade de fluxo de 7,10 cm/min, qual será o tempo necessário para eluir as duas espécies?

26-23 Repita os cálculos do Problema 26-22 considerando $K_M = 5,81$ e $K_N = 6,20$.

26-24 As áreas relativas de picos obtidas em um cromatograma de fase gasosa de mistura de acetato de metila, propionato de metila e de *n*-butirato de metila foram, respectivamente, 17,6, 44,7 e 31,1. Calcule a porcentagem de cada composto se as respectivas respostas relativas de detecção foram 0,65, 0,83 e 0,92.

26-25 As áreas relativas de cinco picos obtidos por cromatografia de fase gasosa na separação de cinco esteróides estão dadas abaixo. Também estão mostradas as respostas relativas do detector para os cinco compostos. Calcule a porcentagem de cada componente na mistura.

Composto	Área Relativa do Pico	Resposta Relativa de Detecção
Dehidroepiandrosterona	27,6	0,70
Estradiol	32,4	0,72
Estrônio	47,1	0,75
Testosterona	40,6	0,73
Estriol	27,3	0,78

Capítulo
27

Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa (GC), a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. Sua única função é transportar o analito através da coluna. Há dois tipos de cromatografia gasosa: **cromatografia gás-sólido** *(GSC) e* **cromatografia gás-líquido** *(GLC). A cromatografia gás-líquido tem ampla aplicação em todas as áreas das ciências; o seu nome foi reduzido para* **cromatografia gasosa** *(GC), apesar deste fato estar negligenciando a cromatografia gás-sólido como tipo legítimo de cromatografia.*

A **cromatografia gás-sólido** *está baseada em uma fase estacionária sólida, na qual a retenção dos analitos é conseqüência de adsorção física. Ela tem aplicação limitada devido à retenção semipermanente de moléculas polares ou ativas e às marcantes caudas dos picos de eluição (conseqüência do caráter não-linear do processo de adsorção). Assim, essa técnica não tem ampla aplicação, exceto para separação de certas espécies gasosas de baixo peso molecular e será discutida apenas brevemente na Seção 27E.*

A cromatografia gás-líquido baseia-se na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase imobilizada líquida na superfície de um sólido inerte. O conceito de cromatografia gás-líquido foi enunciado pela primeira vez em 1941 por Martin e Synge, que também foram os responsáveis pelo desenvolvimento da cromatografia de partição líquido-líquido. Entretanto, mais de uma década se passou até que o valor da cromatografia gás-líquido fosse demonstrado experimentalmente.[1] Três anos depois, em 1955, surgiu no mercado o primeiro equipamento comercial para cromatografia gás-líquido. Desde essa época, o crescimento das aplicações dessa técnica tem sido fenomenal.[2] Por volta de 1985, estimou-se que cerca de 200 mil cromatógrafos a gás estivessem em uso no mundo.[3]

27A PRINCÍPIOS DA CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO

Os princípios gerais da cromatografia desenvolvidos no Capítulo 26 e as relações matemáticas resumidas na Seção 26E são aplicáveis à cromatografia gasosa com apenas pequenas modificações que decorrem da compressibilidade das fases móveis gasosas.

27A-1 Volumes de Retenção

Para levar em conta os efeitos da pressão e da temperatura na cromatografia gasosa, é útil considerar os *volumes de retenção* em vez de tempos de retenção como feito na Seção 26B. A relações entre essas duas grandezas é

$$V_R = t_R F \qquad (27\text{-}1)$$

[1] A. J. Jones and A. J. P. Martin, *Analyst*, 1952, 77, 915.

[2] Para monografias sobre GLC, veja J. Willet, *Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1987; W. Jennings, *Analytical Gas Chromatography*. Orlando, FL: Academic Press, 1987; *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3rd ed., R. L. Grob, Ed. New York: Wiley-Interscience, 1995; M. L. Lee, F. Yang, and K. Bartle, *Open Tubular Gas Chromatography: Theory and Practice*. New York: Wiley, 1984.

[3] R. Schill and R. R. Freeman, in *Modern Practice of Gas Chromatography*, 2nd ed., R. L. Grob, Ed., p. 294. New York: Wiley, 1985.

e

$$V_M = t_M F \qquad (27\text{-}2)$$

onde F é a vazão volumétrica média dentro da coluna; V e t são, respectivamente, o volume e o tempo de retenção, e os subscritos R e M referem-se às espécies que são retidas e não-retidas pela coluna. A velocidade média de fluxo não pode ser medida diretamente; em vez disso, apenas a vazão de gás na saída da coluna, é convenientemente determinada experimentalmente. Normalmente, este parâmetro é medido por meio de um medidor de bolhas de sabão, ilustrado na Figura 27-2. A vazão média F é então

$$F = F_m \times \frac{T_C}{T} \times \frac{(P - P_{H_2O})}{P} \qquad (27\text{-}3)$$

onde T_C é a temperatura na coluna em kelvin, T é a temperatura no medidor, F_m é a velocidade de fluxo medida e P é a pressão do gás no final da coluna. Usualmente, P e T são a pressão e a temperatura ambientes. No medidor de bolhas de sabão, o gás fica saturado com água. Assim, a pressão deve ser corrigida pela pressão de vapor da água, P_{H_2O}.

V_R e V_M dependem da pressão média *dentro da coluna* – uma grandeza intermediária entre a pressão de entrada P_i e a pressão de saída P (pressão atmosférica). O *fator de correção da queda de pressão* j é usado devido ao fato da pressão dentro da coluna ser uma função não-linear da razão P_i/P. Os *volumes de retenção corrigidos* V_R^0 e V_M^0, que correspondem aos volumes na pressão média da coluna, são obtidos a partir das relações

$$V_R^0 = jt_R F \text{ e } V_M^0 = jt_M F \qquad (27\text{-}4)$$

onde j pode ser calculado a partir da relação

$$j = \frac{3[(P_i/P)^2 - 1]}{2[(P_i/P)^3 - 1]} \qquad (27\text{-}5)$$

O *volume de retenção específico* V_g é definido então como

$$V_g = \frac{V_R^0 - V_M^0}{W} \times \frac{273}{T_C} = \frac{jF(t_R - t_M)}{W} \times \frac{273}{T_C} \qquad (27\text{-}6)$$

onde W é a massa de fase estacionária, uma grandeza determinada no momento da preparação da coluna, e T_C é a temperatura da coluna em kelvin.

27A-2 Relação entre V_g e K

É interessante relacionar V_g com a constante de distribuição K. Para fazer isto, substituímos a expressão que relaciona t_R e t_M a k' (Equação 26-8) na Equação 27-6, que resulta

$$V_g = \frac{jFt_M k'}{W} \times \frac{273}{T_C}$$

Combinando esta expressão com a Equação 27-4, obtém-se:

$$V_g = \frac{V_M^0 k'}{W} \times \frac{273}{T_C}$$

Substituindo a Equação 26-5 para k' (aqui, V_M^0 e V_M são idênticos):

$$V_g = \frac{KV_E}{W} \times \frac{273}{T_C}$$

A densidade ρ_E do líquido da fase estacionária é dada por

$$\rho_E = \frac{W}{V_E}$$

Então,

$$V_g = \frac{K}{\rho_E} \times \frac{273}{T_C} \qquad (27\text{-}7)$$

Observe que V_g em uma dada temperatura depende apenas da constante de distribuição do soluto e da densidade do líquido que compõe a fase estacionária. Desta forma, em princípio, ele deve ser um parâmetro útil para a identificação de espécies. A literatura contém um grande número de volumes de retenção específicos. Infelizmente, esses dados estão amplamente espalhados e são pouco confiáveis.

27A-3 Efeito da Vazão da Fase Móvel

A Equação 26-19 e as relações mostradas na Tabela 26-3 são totalmente aplicáveis à cromatografia gasosa. Entretanto, o termo da difusão longitudinal (B/u) é mais importante na cromatografia gás-líquido do que em outros processos cromatográficos, devido às velocidades de difusão muito maiores nos gases (10^4 vezes maiores do que em líquidos). Em conseqüência, os mínimos nas curvas que relacionam a altura do prato, H, com a vazão são consideravelmente mais largos na cromatografia gasosa (veja as Figuras 26-7 e 26-10).

27B INSTRUMENTOS PARA CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO

Hoje, mais de 30 fabricantes de instrumentos oferecem cerca de 130 modelos diferentes de equipamentos para cromatografia gasosa, a custos da ordem de US$ 1.500 a US$ 40.000. Nas duas últimas décadas, muitas mudanças e melhorias nos instrumentos de cromatografia gasosa surgiram no mercado. Nos anos 1970, os integradores eletrônicos e os equipamentos com processamento de dados baseados em computadores tornaram-se comuns. A década de 1980 testemunhou o uso de computadores para o controle automático da maioria dos parâmetros experimentais, como temperatura da coluna, velocidades de fluxo e injeção de amostra, o desenvolvimento de equipamentos de altíssima

eficiência a custos moderados e, talvez o mais importante, o desenvolvimento de colunas tubulares abertas capazes de separar um número muito grande de analitos em um tempo relativamente curto.

Os componentes básicos de um equipamento para cromatografia gasosa estão ilustrados na Figura 27-1. Segue-se uma descrição de cada componente. Observe que, na ilustração, o fluxo de gás é dividido antes que ele entre na coluna. Esse tipo de arranjo é empregado quando o detector usado mede uma alteração nas propriedades da corrente gasosa na presença de moléculas do analito. Com outros tipos de detectores, normalmente não são usados divisores de fluxo.

27B-1 Suprimento de Gás de Arraste

Gases de arraste, que devem ser quimicamente inertes, incluem hélio, nitrogênio e hidrogênio. Como será mostrado mais tarde, a escolha dos gases é freqüentemente ditada pelo tipo de detector utilizado. Associados ao cilindro de gás há reguladores de pressão, válvulas e medidores de fluxo. Além disso, o sistema de gás de arraste freqüentemente contém uma peneira molecular para remover água e outras impurezas.

As vasões, normalmente, são controladas por um regulador de pressão de dois estágios no cilindro de gás e por algum tipo de regulador de pressão ou de fluxo montado no cromatógrafo. Pressões de entrada usualmente variam de 10 a 50 psi (acima da pressão ambiente), o que leva a vazões de 25 a 150 mL/min em colunas empacotadas e de 1 a 25 mL/min em colunas capilares de tubo aberto. Geralmente, considera-se que as vazões serão constantes se a pressão de entrada permanecer constante. As vazões podem ser estabilizadas por um rotâmetro no topo da coluna. Entretanto, esse dispositivo não é tão preciso quanto um medidor de bolhas de sabão simples que, como mostrado na Figura 27-1, está localizado no final da coluna. Um filme de sabão é formado no caminho do gás quando um bulbo de borracha, contendo solução aquosa de sabão ou detergente, é espremido. O tempo necessário para este filme se mover entre duas graduações na bureta é medido e convertido em vazão volumética (veja Figura 27-2). Muitos cromatógrafos a gás comerciais modernos estão equipados com medidores eletrônicos de vazão controlados por computador para manter esse parâmetro no nível desejado.

27B-2 Sistema de Injeção de Amostra

A eficiência da coluna requer que a amostra tenha tamanho adequado e seja introduzida como um *plug* de vapor, pois a injeção lenta de amostras muito grandes causa espalhamento da banda e baixa resolução. O método mais comum de injeção de amostra envolve o uso de microsseringas para injetar uma amostra líquida ou gasosa através de um diafragma ou septo auto-selante de borracha de silicone, em um vaporizador instântaneo localizado no topo da coluna (a porta de amostragem está geralmente cerca de 50°C acima do ponto de ebulição do componente menos volátil da amostra). A Figura 27-3 contém um esquema de um injetor típico. Para colunas analíticas comuns, os tamanhos das amostras variam de alguns décimos de microlitro até 20 μL. Colunas capilares requerem amostras muito menores ($\approx 10^{-3}$ μL). Neste caso, um sistema divisor de amostra é empregado para liberar somente uma pequena fração da amostra injetada no topo da coluna e rejeitar o restante.

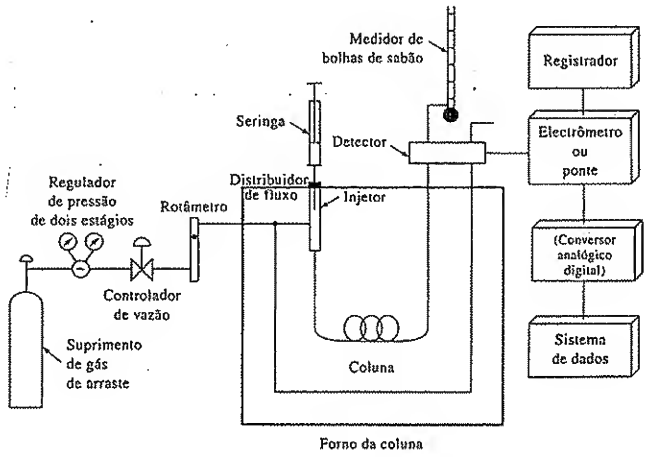


Figura 27-1 Esquema de um cromatógrafo a gás.

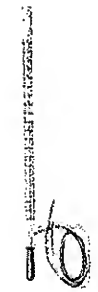


Figura 27-2 Um medidor de bolha de sabão (*cortesia da Chrompack Inc., Raritan, NJ*)

Em trabalhos quantitativos, tamanhos de amostras mais reprodutíveis de líquidos e gases são obtidos por meio de uma válvula rotatória de amostragem como mostrado na Figura 27-4. Com este dispositivo, erros devido ao tamanho da amostra podem ser reduzidos ao intervalo de 0,5 a 2% relativos. A alça de amostragem na Figura 27-4a é preenchida por injeção com um excesso de amostra. A rotação da válvula em 45 graus introduz então o volume reprodutível *ACB* na fase móvel. Amostras sólidas são introduzidas como soluções ou, alternativamente, seladas em frascos de parede fina que podem ser inseridos no topo da coluna e perfurados ou quebrados.

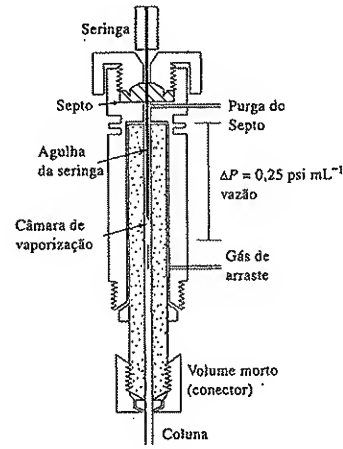


Figura 27-3 Secção transversal de um injetor direto com vaporizador microinstântaneo.

27B-3 Configurações de Coluna e Fornos para Colunas

São encontrados dois tipos genéricos de colunas em cromatografia gasosa, *empacotada** e *capilar* ou *tubular aberta*. Até hoje, a vasta maioria da cromatografia gasosa tem sido feita em colunas empacotadas. Atualmente, entretanto, essa situação está mudando rapidamente e parece provável que em um futuro próximo, as colunas empacotadas serão substituídas pelas colunas tubulares abertas, mais rápidas, exceto em determinadas aplicações especiais.

Colunas cromatográficas variam em comprimento de menos que 2 m a 50 m ou mais. Elas são construídas de aço inoxidável, vidro, sílica fundida ou Teflon. Para caberem em um forno para termostatização, usualmente são enroladas como bobinas com diâmetro de 10 a 30 cm. Uma discussão detalhada sobre colunas, empacotamento de colunas e fases estacionárias encontra-se na Seção 27C.

A temperatura da coluna é uma importante variável que deve ser controlada até poucos décimos de grau em trabalhos precisos. Assim, a coluna é comumente montada dentro de um forno termostatizado. A temperatura ótima da coluna depende do ponto de ebulição da amostra e do grau de separação requerido. Grosseiramente, uma temperatura igual ou ligeiramente superior ao ponto de ebulição médio de uma amostra resulta em um tempo de eluição razoável (2 a 30 min). Para amostras com larga faixa de ebulição, é melhor empregar uma *programação de temperatura*, na qual a temperatura da coluna é aumentada continuamente ou em passos, conforme se procede a separação. A Figura 27-5c mostra a melhora de um cromatograma devido à programação de temperatura.

Em geral, a resolução ótima está associada a temperaturas mínimas. Entretanto, o custo da redução da temperatura é um aumento no tempo de eluição e, portanto, do tempo necessário para completar a análise. As Figuras 27-5a e 27-5b ilustram esse princípio.

27B-4 Sistemas de Detecção

Dúzias de detectores foram estudados e usados durante o desenvolvimento da cromatografia gasosa. Nas próximas seções, descreveremos os mais usados. Na Seção 27D-3, consideraremos os equipamentos nos quais os cromatógrafos a gás são acoplados a espectrômetros de massa e espectrofotômetros de infravermelho. Neste caso, o dispositivo para espectroscopia serve não somente para detectar o aparecimento dos analitos no final da coluna mas também para identificá-los.

Características do Detector Ideal

O detector ideal para cromatografia gasosa tem as seguintes características:

1. Sensibilidade adequada. O que exatamente significa sensibilidade adequada não pode ser descrito em termos

* N.R. Muitos pesquisadores e autores de texto em cromatografia brasileiros preferem o termo "coluna recheada" para designar este tipo de coluna empregada em CG.

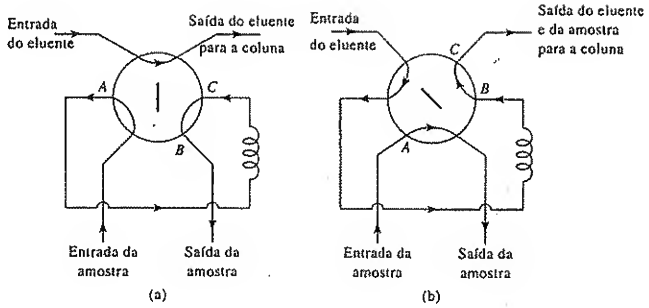


Figura 27-4 Válvula rotatória de amostragem: posição da válvula em (a) para preencher com amostra a alça de amostragem *ACB* e (b) para introdução da amostra na coluna.

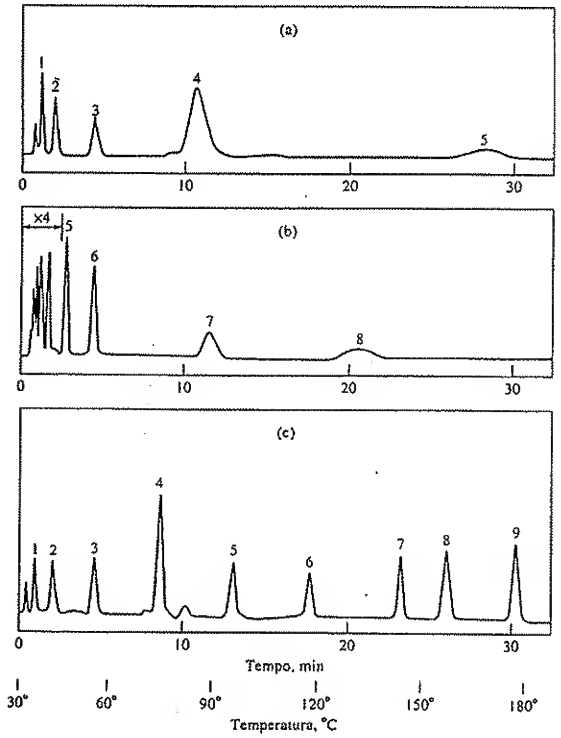


Figura 27-5 Efeito da temperatura sobre cromatogramas gasosos: (a) isoterma a 45°C; (b) isoterma a 145°C; (c) programado de 30°C a 180°C (*de W. E. Harris and H. W. Habgood*, Programmed Temperature Gas Chromatography, *p. 10. New York: Wiley, 1966. Impresso com permissão de John Wiley & Sons, Inc*)

quantitativos. Por exemplo, descrições de sensibilidades dos detectores diferem por um fator de 10^7. Apesar disso, todos são amplamente usados e claramente adequados para determinadas tarefas. Os menos sensíveis não são, entretanto, satisfatórios para certas aplicações. Em geral, as sensibilidades dos detectores atuais estão dentro de um intervalo de 10^{-8} a 10^{-15} g de soluto/s.

2. Boa estabilidade e reprodutibilidade.
3. Uma resposta linear para solutos que se estenda por várias ordens de grandeza.
4. Um intervalo de temperatura que abranja desde a temperatura ambiente até, pelo menos, 400°C.
5. Uma resposta rápida, independentemente da vazão.
6. Alta confiabilidade e de fácil uso. O detector deve, na medida do possível, funcionar bem, mesmo nas mãos de operadores inexperientes.
7. Similaridade na resposta para todos os solutos ou alternativamente uma resposta altamente previsível e seletiva para uma ou mais classes de solutos.
8. Não destruir a amostra.

É desnecessário dizer que nenhum detector apresenta todas essas características e parece pouco provável que tal detector venha a ser obtido.

Detectores de Ionização de Chama

O detector de ionização de chama DIC (em inglês, FID – *flame ionization detector*) é o mais usado e mais geralmente aplicável em cromatografia gasosa. Com um queimador, como o mostrado na Figura 27-6, o efluente da coluna é misturado com hidrogênio e ar e então entra em ignição eletricamente. A maioria dos compostos orgânicos, quando pirolisados na temperatura da chama de hidrogênio/ar, produz íons e elétrons que podem conduzir eletricidade através da chama. Um potencial de algumas centenas de volts é aplicado através da ponta do queimador e de um eletrodo coletor localizado acima da chama. A corrente resultante ($\approx 10^{-12}$ A) é então dirigida para um amplificador operacional de alta impedância para a medida.

A ionização de compostos de carbono em uma chama é um processo, pouco compreendido embora tenha se observado que o número de íons é grosseiramente proporcional ao número de átomos de carbono *reduzidos* na chama. Como o detector de ionização de chama responde ao número de átomos de carbono que estão entrando no detector por unidade de tempo, ele é um dispositivo *sensível à massa* e não à concentração.

Grupos funcionais, como carbonila, álcool, halogênio e amina, produzem poucos ou nenhum íon em uma chama. Além disso, o detector não é sensível a gases não-combustíveis, como H_2O, CO_2, SO_2 e NO_x. Essas propriedades fazem o do detector de ionização de chama o de uso mais geral e útil para a análise da maioria das amostras orgânicas, incluindo as contaminadas por água e óxidos de nitrogênio e enxofre. A não-sensibilidade do detector de ionização de

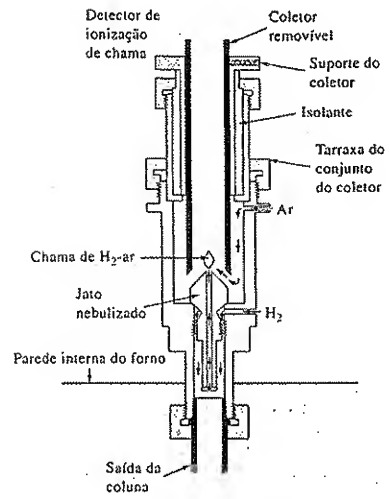


Figura 27-6 Detector de ionização de chama típico (*cortesia da Hewlett-Packard Company*)

chama à água o torna particularmente útil para a detecção de poluentes em amostras de águas naturais.

O detector de ionização de chama mostra uma alta sensibilidade (~ 10^{-13} g/s), largo intervalo de resposta linear (~ 10^7) e baixo nível de ruído. É resistente e de fácil utilização. Uma desvantagem do detector de ionização de chama é que ele causa a destruição da amostra.

Detectores de Condutividade Térmica

Um dos primeiros detectores para cromatografia gasosa, o DCT – (em inglês, TCD – *thermal conductivity detector*), e que ainda encontra ampla aplicação, está baseado em variações da condutividade térmica de uma corrente gasosa que carrega as moléculas do analito. Esse dispositivo é chamado, às vezes, de *catarômetro*. O seu elemento sensível é um elemento aquecido eletricamente, cuja temperatura, se a potência elétrica for constante, depende da condutividade térmica do gás. O elemento aquecido pode ser um fio fino de platina, ouro ou tungstênio, ou, alternativamente, um termistor semicondutor. A resistência do fio ou do termistor fornece uma medida da condutividade do gás. Ao contrário do detector de fio, o termistor tem um coeficiente de temperatura negativo. A Figura 27-7a mostra uma secção transversal dos elementos sensíveis à temperatura de um sistema de detecção por condutividade térmica.

A Figura 27-7b mostra o arranjo dos elementos de um detector típico. Dois pares de elementos são empregados, um localizado no fluxo do efluente que vem da coluna e o

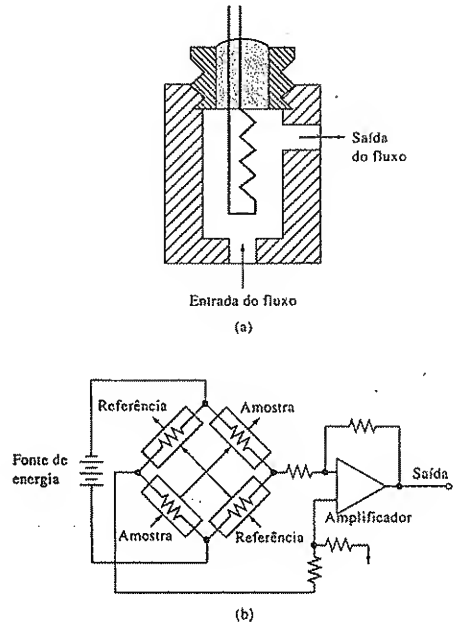


Figura 27-7 Esquema de (a) uma cela do detector de condutividade térmica e (b) arranjo de celas de duas amostras e duas celas de referência de um detector (*de J.V. Hinshaw*, LC-GC, *1990, 8, 298; com permissão*)

outro na corrente gasosa *à frente* da câmara de injeção da amostra (estes elementos são identificados como "amostra" e "referência" na Figura 27-7b). Alternativamente, a corrente gasosa pode ser dividida como mostrado na Figura 27-1. Em ambos os casos, o efeito da condutividade térmica do gás de arraste é cancelado e os efeitos da variação na velocidade de fluxo, pressão e potência elétrica, são minimizados. As resistências dos pares de detectores gêmeos usualmente são comparáveis, incorporando-os entre os dois braços de um circuito de uma ponte simples de Wheatstone, como mostrado na Figura 27-7b.

O detector modulado de condutividade térmica com filamento único foi introduzido em 1979. Esse dispositivo oferece alta sensibilidade, liberdade de deslocamento e reduzido tempo para atingir o equilíbrio. Neste caso, os gases de referência e analítico passam alternadamente sobre um fino filamento preso em uma cela cerâmica de detecção, com volume de apenas 5 μL. O dispositivo de chaveamento dos gases opera em uma freqüência de 10 Hz. A saída do filamento é, então, um sinal elétrico de 10 Hz, cuja amplitude é proporcional à diferença de condutividade térmica entre os gases analítico e de referência. Como o circuito do amplificador responde somente a um sinal de 10 Hz, o ruído térmico no sistema é grandemente eliminado.

As condutividades térmicas do hélio e do hidrogênio são, aproximadamente, de seis a dez vezes maior do que a da maioria dos compostos orgânicos. Assim, mesmo na presença de pequenas quantidades de materiais orgânicos, ocorre uma diminuição relativamente grande na condutividade térmica do efluente da coluna. Conseqüentemente, o detector sofre acentuado aumento de temperatura. As condutividades de outros gases de arraste são mais próximas das condutividades dos constituintes orgânicos. Portanto, um detector de condutividade térmica impõe o uso de hidrogênio ou hélio para obtenção de boa sensibilidade.

A vantagem do detector de condutividade térmica é a sua simplicidade, a larga faixa dinâmica linear (~ 10^5), a resposta geral tanto a espécies orgânicas como inorgânicas e o caráter não-destrutivo da amostra, que permite a coleta dos solutos após a detecção. Uma limitação do catarômetro é sua sensibilidade relativamente baixa (~ 10^{-8}g de soluto/mL de gás de arraste). Outros detectores excedem essa sensibilidade por fatores da ordem de 10^4 a 10^7. Deve-se notar que a baixa sensibilidade dos detectores térmicos freqüentemente impedem seu uso em colunas capilares devido às amostras muito pequenas que podem ser acomodadas nestas colunas.

Detector de Quimioluminescência de Enxofre

Uma adição recente à variedade dos detectores disponíveis para cromatografia gasosa é o detector de quimioluminescência de enxofre – DQS (em inglês, SCD – *sulfur chemiluminescence detector*), que está baseado na reação entre certos compostos de enxofre e ozônio. A intensidade da luminescência resultante é proporcional à concentração de enxofre. Esse detector demonstrou ser particularmente útil na determinação de poluentes como as mercaptanas. Nele, o eluente é misturado com hidrogênio e ar e queimado como no detector de ionização de chama. Os gases resultantes são, então, misturados com ozônio e a intensidade da emissão resultante é medida. O detector de quimioluminescência de enxofre também foi adaptado para cromatografia de fluido supercrítico.

Detectores de Captura de Elétrons [4]

O detector de captura de elétrons – DCE (em inglês, ECD – *electron-capture detector*) tornou-se um dos detectores mais usados para amostras ambientais porque ele detecta seletivamente halogênios contidos em compostos como pesticidas e bifenilas policloradas. Esse tipo de detector opera do mesmo modo que um contador proporcional para medida de radiação X (Seção 12B-4). Como mostrado na Figura 27-8, o efluente da coluna passa sobre um emissor β, geralmente níquel-63. Um elétron do emissor provoca a ionização do gás de arraste (geralmente nitrogênio) e a produção de uma rajada de elétrons. Na ausência de espécies orgânicas, esse processo

[4] Para uma descrição de detectores comerciais de captura de elétrons, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 442A.

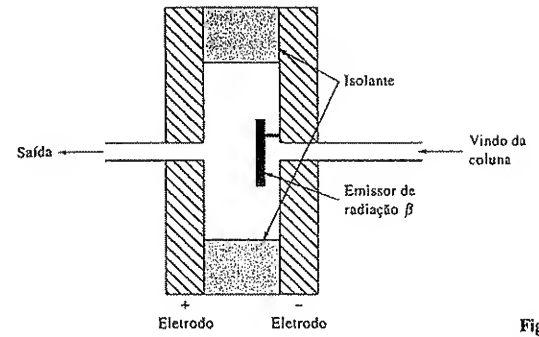


Figura 27-8 Esquema de um detector de captura de elétrons.

de ionização resulta em uma corrente constante permanente entre um par de eletrodos. A corrente diminui acentuadamente, entretanto, na presença das moléculas orgânicas que tendem a capturar elétrons. A resposta não é linear, a menos que o potencial através do detector seja pulsado.

O detector de captura de elétrons é seletivo na resposta, sendo altamente sensível a moléculas contendo grupos funcionais eletronegativos, como halogênios, peróxidos, quinonas e grupos nitro. Ele não é sensível a grupos funcionais, como aminas, alcoóis e hidrocarbonetos. Uma aplicação importante do detector de captura de elétrons tem sido a detecção e determinação de inseticidas clorados.

Detectores por captura de elétrons são altamente sensíveis e possuem a vantagem de não alterarem a amostra de modo significativo (ao contrário do detector de chama). Por outro lado, a resposta linear geralmente está limitada a um intervalo de cerca de duas ordens de magnitude.

Detector de Emissão Atômica

O detector de emissão atômica – DEA (em inglês, AED – *atomic emission detector*) está disponível comercialmente.[5] Neste dispositivo (veja Figura 27-9), o eluente é introduzido em um plasma de hélio energizado por microondas que está acoplado a um espectrômetro de emissão ótica com conjunto de diodos. O plasma é suficientemente energético para atomizar todos os elementos na amostra e excitar seus espectros característicos de emissão atômica. Esses espectros são então observados com um espectrômetro que emprega um conjunto linear de diodos móvel, capaz de detectar a radiação entre 170 e 780 nm. Como mostrado à direita da figura, o arranjo de diodos posicionável é capaz de monitorar simultaneamente de dois a quatro elementos em um dado conjunto. Atualmente, os programas fornecidos com o de-

[5] Veja B. D. Quimby and J. J. Sullivan, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 1027, 1034.

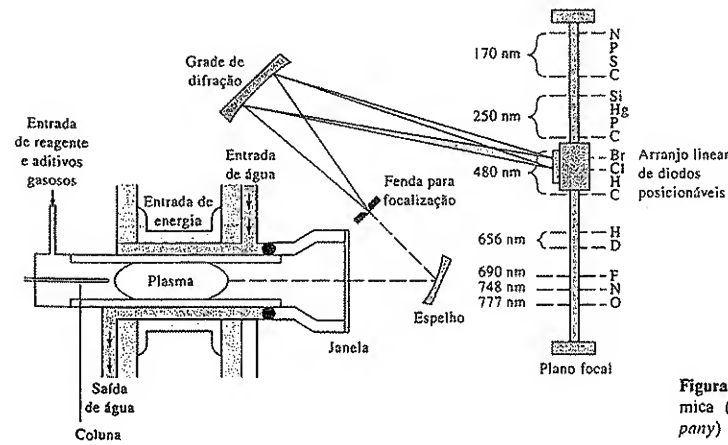


Figura 27-9 Um detector de emissão atômica (*cortesia da Hewlett-Packard Company*)

tector permitem a medida de concentração de 15 elementos. Provavelmente, programas futuros permitirão a detecção de outros elementos.

A Figura 27-10 ilustra o poder desse tipo de detector. A amostra neste caso consiste de gasolina contendo uma pequena concentração de éter metil-ter-butílico (MTBE), um agente antidetonante, e também uma série de alcoóis alifáticos em baixas concentrações. O espectro superior, obtido por monitoramento da emissão de carbono na linha em 198 nm, consiste de uma miríade de picos que seriam impossíveis de classificar e identificar. Ao contrário, quando a linha do oxigênio em 777 nm é usada para obter o cromatograma (Figura 27-10b), picos para vários alcoóis e para MTBE ficam claramente evidentes e são prontamente identificáveis.

Detectores Termoiônicos

O detector termoiônico (em inglês, TID – *thermionic detector*) é seletivo com relação a compostos orgânicos que contêm fósforo e nitrogênio. Sua resposta ao átomo de fósforo é aproximadamente dez vezes maior do que ao átomo de nitrogênio e 10^4 a 10^6 maior do que ao átomo de carbono. Comparado com o detector de ionização de chama, o detector termoiônico é aproximadamente 500 vezes mais sensível para a detecção de compostos que contêm fósforo e 50 vezes mais sensível às espécies nitrogenadas. Essas propriedades fazem o detector termoiônico particularmente útil para detecção e determinação de muitos pesticidas fosforados.

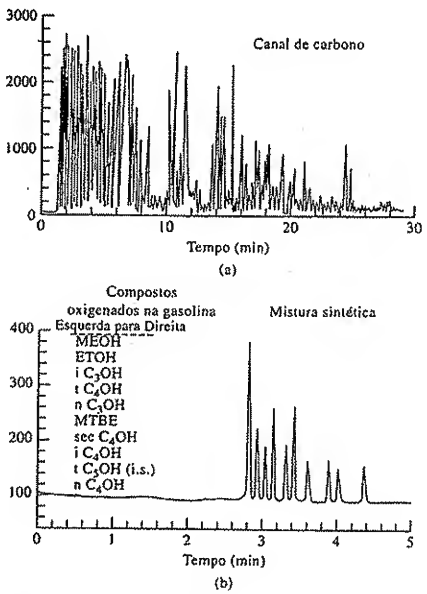


Figura 27-10 Cromatogramas para amostra de gasolina contendo pequena quantidade de MTBE e de vários alcoóis alifáticos: (a) monitoramento da linha do carbono; (b) monitoramento da linha do oxigênio. (*cortesia da Hewllet-Packard Company*)

Um detector termoiônico tem estrutura similar à do detector de chama mostrado na Figura 27-6. O efluente da coluna é misturado com hidrogênio, passa pela chama e é queimado. O gás quente então se espalha sobre um leito de silicato de rubídio aquecido eletricamente que é mantido cerca de 180 V acima do coletor. O leito aquecido forma um plasma em uma temperatura entre 600°C e 800°C. Não se sabe exatamente o que ocorre no plasma para produzir números estranhamente grandes de íons de moléculas nitrogenadas e fosforadas, que resultam em correntes iônicas altas que são úteis para a determinação de compostos que contenham estes dois elementos.

Outros Tipos de Detectores

O *detector fotométrico de chama* (em inglês, FPD – *flame photometric detector*) tem sido largamente aplicado na análise de poluentes do ar e água, de pesticidas e de produtos da hidrogenação de carvão. Ele é um detector seletivo que responde principalmente a compostos sulfonados e fosforados. Nesse detector, o eluente é passado por uma chama de hidrogênio/ar a baixa temperatura que converte parte do fósforo a uma espécie HPO que emite bandas de radiação centradas em torno de 510 e 526 nm. O enxofre na amostra é simultaneamente convertido em S_2, que emite uma banda centrada em 394 nm. Entretanto, o detector de luminescência de enxofre mencionado anteriormente fornece limites de detecção mais baixos e faixa de trabalho linear mais larga do que o detector fotométrico de chama. Filtros adequados são empregados para isolar essas bandas e as intensidades são registradas fotometricamente. Outros elementos que têm sido detectados por fotometria de chama incluem os halogênios, o nitrogênio e vários metais, como estanho, cromo, selênio e germânio. Deve-se notar que o detector de luminescência de enxofre mencionado inicialmente é mais sensível e fornece uma faixa de trabalho mais ampla para o enxofre do que o detector fotométrico de chama.

No *detector de fotoionização*, o eluente da coluna é irradiado com um feixe intenso de radiação ultravioleta no intervalo de energia de 8,3 a 11,7 eV (λ = 149 a 106 nm), que provoca a ionização das moléculas. A aplicação de um potencial através de uma cela que contenha os íons leva a uma corrente iônica que é amplificada e registrada.

Dois outros detectores que ganharam importância na cromatografia gasosa são o espectrômetro de massa e o espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier. As aplicações desses instrumentos são discutidas, com algum detalhamento, nas últimas seções deste capítulo.

27C FASES ESTACIONÁRIAS E COLUNAS PARA CROMATOGRAFIA GASOSA

Historicamente, todos os estudos pioneiros de cromatografia gás-líquido no início dos anos 1950 foram feitos em colunas empacotadas nas quais a fase estacionária era constituída de um filme fino de líquido adsorvido sobre a superfície de um suporte sólido, inerte e finamente dividido. Estudos teóricos feitos no período inicial deixaram claro, entretanto, que colunas não-empacotadas com diâmetros internos de alguns décimos de milímetros deveriam produzir separações muito superiores às colunas empacotadas, tanto em velocidade como em eficiência da coluna. Nessas *colunas capilares*, a fase estacionária é um filme uniforme de líquido com espessura de alguns décimos de micrometro que reveste uniformemente o interior de um tubo capilar. No final dos anos 1950, essas *colunas tubulares abertas* foram construídas e as características de eficiência previstas foram confirmadas experimentalmente em vários laboratórios, com descrições de colunas tubulares abertas com 300 mil pratos ou mais.[6] Apesar dessas características espetaculares de desempenho, as colunas capilares não foram muito usadas até mais de duas décadas após a sua invenção. As razões para o atraso foram várias, incluindo: pequena capacidade de amostra; fragilidade das colunas; problemas mecânicos associados com a introdução da amostra e com a conexão da coluna ao detector; dificuldades em recobrir a coluna de modo reprodutível; tempo de vida pequeno de colunas mal-preparadas; tendência das colunas a entupir e patentes que limitaram o desenvolvimento comercial a um único fabricante (a patente original expirou em 1977). No final dos anos 1970, esses problemas foram contornados e várias companhias de equipamentos começaram a oferecer colunas a preços razoáveis. Em conseqüência, um crescimento maior no uso das colunas tubulares abertas tem ocorrido nos últimos anos.

27C-1 Colunas Tubulares Abertas[7]

Colunas tubulares abertas ou capilares são de dois tipos básicos: *tubular aberta com parede revestida* (em inglês, WCOT – *wall-coated open tubular*) e *tubular aberta com suporte recoberto* (em inglês, SCOT – *support-coated open tubular*). Colunas de paredes revestidas são simplesmente tubos capilares recobertos com uma fina camada de fase estacionária. Nas colunas tubulares abertas de suporte recoberto, a superfície interna do capilar é coberta por um filme fino (≈ 30 μm) de um material suporte, como terra diatomácea. Esse tipo de coluna retém muitas vezes mais fase estacionária do que uma coluna revestida tendo portanto capacidade maior de amostra. Geralmente, a eficiência de uma coluna SCOT é menor que a de uma coluna WCOT, porém, esta é significativamente maior que a de uma coluna empacotada.

Inicialmente, as colunas WCOT eram construídas de aço inoxidável, alumínio, cobre ou plástico. Subseqüentemente, foi usado vidro. Freqüentemente, o vidro era corroído por ácido clorídrico gasoso, solução aquosa concentrada de ácido clorídrico ou fluoreto de hidrogênio e potássio, deixando a superfície áspera, que retém mais fortemente a fase estacionária. As colunas WCOT mais novas, que surgiram em 1979, eram *colunas tubulares abertas de sílica fundida* (em inglês, FSOT – *fused-silica open tubular*). Capilares de sílica fundida são feitos de sílica purificada especialmente que contém quantidades mínimas de óxidos metálicos. Esses capilares têm paredes mais finas do que os correspondentes em vidro. Os tubos ganham resistência com recobrimentos protetores de polimidas, que são aplicados conforme os tubos capilares estão sendo produzidos. As colunas resultantes são bastante flexíveis e podem ser enroladas como bobinas com diâmetros de alguns centímetros. Colunas tubulares abertas de sílica estão disponíveis comercialmente e oferecem várias vantagens importantes, como resistência física, reatividade muito mais baixa com relação aos componentes da amostra e flexibilidade. Para a maioria das aplicações, elas substituíram as colunas de vidro antigas do tipo WCOT.

As colunas tubulares abertas de sílica mais usadas têm diâmetros internos de 320 e 260 μm. Colunas com resoluções maiores também são vendidas com diâmetros de 200 e 150 μm. Estas últimas colunas são mais incômodas para serem usadas e exigem mais dos sistemas de injeção e detecção. Assim, um divisor de amostra deve ser usado para reduzir o tamanho da amostra injetada na coluna e um sistema de detecção mais sensível e com resposta rápida também é necessário. Recentemente, capilares de 530 μm, também chamadas de *megadiâmetro*, apareceram no mercado e toleram tamanhos de amostra similares aos das colunas empacotadas. As características de eficiência das colunas tubulares abertas de megadiâmetros não são tão boas quanto as colunas de diâmetros menores mas são significantemente melhores que as colunas empacotadas.

A Tabela 27-1 compara as características de eficiência de colunas capilares de sílica fundida com outros tipos de colunas de parede recoberta e também com colunas empacotadas e de suporte recoberto.

27C-2 Colunas Empacotadas

Atualmente, as colunas empacotadas são feitas de tubos de vidro, metal (aço inoxidável, cobre, alumínio) ou de Teflon, que tipicamente têm 2 a 3 m de comprimento e 2 a 4 mm de diâmetro interno. Esses tubos são densamente empacotados com fase estacionária de material uniforme, finamente dividida, ou com suporte sólido que é recoberto com uma fina camada (0,05 a 1 μm) de fase líquida estacionária. Para ser colocada em um forno termostatizado, os tubos são enrolados como bobinas com diâmetro de cerca de 15 cm.

[6] Em 1987, foi estabelecido um recorde mundial de comprimento de coluna tubular aberta e de número de pratos teóricos, como atestado pelo *Guinness Book of Records*, pela Chrompack International Corporation da Holanda. A coluna era de sílica fundida feita em uma peça, com diâmetro interno de 0,32 mm e com 2.100 m de comprimento. A coluna foi recoberta com filme de 0,1 μm de polidimetil-silixano. Uma seção de 1.300 m desta coluna continha mais de 2 milhões de pratos.

[7] Para uma monografia sobre cromatografia gasosa em colunas tubulares abertas, veja M. Lee, F. Yang, and K. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice*. New York: Wiley, 1984.

TABELA 27-1 Características e Propriedades de Colunas Típicas para Cromatografia Gasosa

	Tipo de coluna*			
	FSOT	**WCOT**	**SCOT**	**Empacotada**
Comprimento, m	10-100	10-100	10-100	1-6
Diâmetro interno, mm	0,1-0,53	0,25-0,75	0,5	2-4
Eficiência, pratos/m	2.000-4.000	1.000-4.000	600-1.200	500-1.000
Pratos totais	$(20\text{-}400) \times 10^3$	$(10\text{-}400) \times 10^3$	$(6\text{-}120) \times 10^3$	$(1\text{-}10) \times 10^3$
Tamanho da amostra, ng	10-75	10-1.000	10-1.000	$10\text{-}10^6$
Pressão relativa	Baixa	Baixa	Baixa	Alta
Velocidade relativa	Rápida	Rápida	Rápida	Lenta
Inércia química	Melhor ⟶			Pior
Flexível?	Sim	Não	Não	Não

*FSOT: Coluna tubular aberta de sílica fundida
WCOT: Coluna tubular aberta com parede revestida.
SCOT: Coluna tubular aberta com suporte revestido.

Suportes Sólidos

O suporte sólido de uma coluna empacotada serve para manter a fase estacionária líquida no lugar de modo que uma área superficial tão grande quanto possível seja exposta à fase móvel. O suporte ideal consiste de partículas esféricas, pequenas e uniformes, com boa resistência mecânica e área superficial de no mínimo 1 m^2/g. Além disso, o material deve ser inerte em temperaturas elevadas e ser uniformemente molhado pela fase líquida. Não se encontrou ainda uma substância que reúna perfeitamente todos esses critérios.

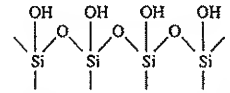
Hoje, o material mais usado para suporte é preparado com terra diatomácea de ocorrência natural constituída, de milhares de esqueletos de plantas unicelulares que habitavam lagos e mares antigos (veja Figura 21-17a). Essas plantas receberam nutrientes e eliminaram os dejetos via difusão molecular através dos seus poros. Em conseqüência, seus restos são bons materiais para suporte porque a cromatografia gasosa também está baseada no mesmo tipo de difusão molecular.

Tamanho de Partícula de Suportes

Como mostrado na Figura 26-10 (página 609), a eficiência da coluna de cromatografia gasosa aumenta rapidamente com a diminuição do diâmetro da partícula da fase estacionária. A diferença de pressão necessária para manter o fluxo do gás de arraste, entretanto, é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula. Esta última relação estabelece limites inferiores no tamanho de partículas empregadas em cromatografia gasosa porque não é conveniente usar diferenças de pressão maiores do que cerca de 50 psi. Como resultado, as partículas usuais de suporte estão entre 60 e 80 mesh (260 a 170 μm) ou 80 a 100 mesh (170 a 149 μm).

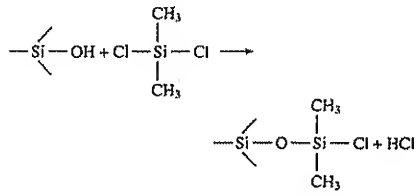
27C-3 Adsorção em Fases Estacionárias de Colunas ou em Paredes Capilares

Um problema que importunou a cromatografia gasosa no seu início foi a adsorção física de espécies de analitos polarizáveis ou polares, como alcoóis ou hidrocarbonetos aromáticos, sobre superfícies de silicatos das fases estacionárias de colunas ou de paredes dos capilares. A adsorção resulta em picos distorcidos, que são largos e freqüentemente mostram uma cauda. Foi estabelecido que a adsorção é conseqüência dos grupos silanóis que se formam na superfície dos silicatos por reação com a umidade. Assim, uma superfície de silicato completamente hidrolizada tem a seguinte estrutura:

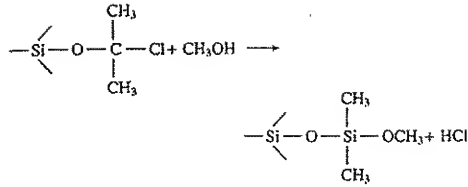


Os grupos SiOH na superfície do suporte têm uma forte afinidade por moléculas orgânicas polares e tendem a retê-las por adsorção.

Os materiais para suporte podem ser desativados por silanização com dimetilclorossilano (DMCS). A reação é



Lavando-se com metanol, o segundo cloreto é substituído por um grupo metoxi. Isto é,



Superfícies silanizadas das fases estacionárias da coluna ainda podem mostrar uma adsorção residual, que aparentemente vem de impurezas de óxidos metálicos nas terras diatomáceas. A lavagem com ácido antes da silanização remove estas impurezas. A sílica fundida usada na fabricação de colunas tubulares abertas é bastante livre desse tipo de impureza. Conseqüentemente, ocorrem poucos problemas de adsorção em colunas de sílica fundida.

27C-4 Fase Estacionária

As propriedades desejáveis para a fase líquida imobilizada em uma coluna de cromatografia gás-líquido incluem: (1) *baixa volatilidade* (idealmente, o ponto de ebulição do líquido deve ser 100°C mais alto do que a temperatura máxima de trabalho da coluna); (2) *estabilidade térmica*; (3) *inércia química*; (4) *características de solvente*, tais que os valores de k' e α (Seções 26B-4 e 26B-5) dos solutos a serem resolvidos estejam em um intervalo adequado.

Uma miríade de solventes foi proposta como fase estacionária durante o desenvolvimento da cromatografia gás-líquido. No momento, somente uns poucos – uma dúzia ou menos – são suficientes para a maioria das aplicações. A escolha correta entre estes solventes é crítica para o sucesso da separação. Existem indicadores qualitativos para auxiliar nesta escolha mas, no final, a melhor fase estacionária só pode ser determinada no laboratório.

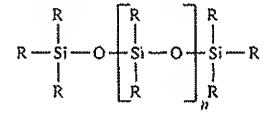
O tempo de retenção de um soluto em uma coluna depende da sua constante de distribuição (Equação 26-1), que, por sua vez, está relacionada com a natureza química da fase estacionária. Claramente, para ser útil em cromatografia gás-líquido, o líquido imobilizado deve gerar constantes de distribuição diferentes para os diferentes solutos. Entretanto, além disso, essas constantes não devem ser extremamente grandes nem extremamente pequenas porque o primeiro caso leva a tempos de retenção proibitivamente longos e o segundo resulta em tempos de retenção tão curtos que as separações são incompletas.

Para que um tempo de residência na coluna seja considerado razoável, uma espécie deve mostrar algum grau de compatibilidade (solubilidade) com a fase estacionária. Neste caso, aplica-se o princípio "igual dissolve igual" e a "igualdade" se refere às polaridades do soluto e do líquido imobilizado. Polaridade é o efeito do campo elétrico na vizinhança próxima de uma molécula e é medida pelo momento dipolar da espécie. Fases estacionárias polares contêm certos grupos funcionais, como —CN, —CO e —OH. Fases estacionárias do tipo hidrocarbonetos e dialquil-siloxanos são não-polares, enquanto que fases de poliésteres são altamente polares. Solutos polares incluem alcoóis, ácidos e aminas. Solutos de polaridade média incluem éteres, cetonas e aldeídos. Hidrocarbonetos saturados são apolares. Geralmente, a polaridade da fase estacionária deve combinar com a dos componentes da amostra. Quando a combinação é boa, a ordem de eluição é determinada pelo ponto de ebulição dos eluentes.

Fases Estacionárias Mais Amplamente Empregadas

A Tabela 27-2 lista as fases estacionárias mais usadas em colunas empacotadas e em colunas tubulares abertas para cromatografia gasosa, em ordem crescente de polaridade. Esses seis líquidos provavelmente podem proporcionar separações satisfatórias para 90% ou mais das amostras encontradas por um cientista.

Cinco dos líquidos listados na Tabela 27-2 são polidimetil-siloxanos com a seguinte fórmula geral



No primeiro, polidimetil-siloxano, os grupos —R são todos $—CH_3$, gerando um líquido relativamente apolar. Nos outros poli-siloxanos mostrados na tabela, uma fração dos grupos metila são substituídos por grupos funcionais como fenila ($—C_6H_5$), cianopropila ($—C_3H_6CN$) e trifluorpropila ($—C_3H_6CF_3$). As porcentagens descritas em cada caso indicam a quantidade de substituição dos grupos metila pelo grupo referido, na cadeia de poli-siloxano. Assim, por exemplo, o fenil-polidimetil-siloxano 5% tem um anel fenil ligado a 5% do número de átomos de silício no polímero. Essas substituições aumentam a polaridade dos líquidos em vários graus.

A quinta entrada na Tabela 27-2 é um polietileno-glicol com a seguinte estrutura

$$HO—CH_2—CH_2—(O—CH_2—CH_2)_n—OH$$

Ele tem amplo uso na separação de espécies polares. A Figura 27-11 ilustra aplicações das fases listadas na Tabela 27-2 para colunas tubulares abertas.

Fases Estacionárias Ligadas e com Ligação Cruzada

Colunas comerciais são anunciadas como possuindo fases estacionárias ligadas e/ou com ligações cruzadas. A finalidade dessa ligação e das ligações cruzadas é proporcionar maior durabilidade à fase estacionária que pode ser lavada com um solvente quando o filme torna-se contaminado. Com o uso, colunas não-tratadas lentamente perdem suas fases estacionárias devido ao "sangramento", no qual uma pequena quantidade de líquido imobilizado é conduzido para fora da coluna durante o processo de eluição. O sangramento é exacerbado quando uma coluna precisa ser lavada

TABELA 27-2 Algumas Fases Estacionárias Comuns em Cromatografia Gás-Líquido

Fase Estacionária	Nome Comercial Comum	Temperatura Máxima °C	Aplicações Comuns
Polidimetil-siloxano	OV-1, SE-30	350	Fase não-polar de aplicação geral; hidrocarbonetos; aromáticos polinucleares; drogas; esteróides; PCBs
Poli(fenilmetildimetil)-siloxano (10% em fenil)	OV-3, SE-52	350	Ésteres metilados de ácidos graxos; alcalóides; drogas; compostos halogenados
Poli(fenilmetil)-siloxano (50% em fenil)	OV-17	250	Drogas; esteróides; pesticidas; glicóis
Poli(trifluorproprildimetil)-siloxano	OV-210	200	Aromáticos clorados; nitroaromáticos; benzenos alquil-substituídos
Polietileno-glicol	Carbowax 20M	250	Ácidos livres; alcoóis; éteres; óleos essenciais; glicóis
Poli(dicianoalildimetil)-siloxano	OV-275	240	Ácidos graxos insaturados; resinas ácidas; ácidos livres; alcoóis

com um solvente para remover contaminantes. As ligações químicas e as ligações cruzadas inibem o sangramento.

A ligação envolve a fixação de uma camada monomolecular da fase estacionária à superfície de sílica da coluna através de uma reação química. Para colunas comerciais, a natureza das reações geralmente é patenteada.

As ligações cruzadas são feitas *in situ*, depois que a coluna é revestida com um ou mais polímeros listados na Tabela 27-2. Um modo de se obter ligações cruzadas é incorporando um peróxido ao líquido original. Quando o filme é aquecido, tem início, por um mecanismo de radicais livres, reações entre os grupos metilas nas cadeias poliméricas. As ligações cruzadas ocorrem nas moléculas poliméricas através de ligações carbono-carbono. Os filmes resultantes são mais difíceis de serem extraídos e têm estabilidade térmica consideravelmente maior do que filmes não-tratados. As ligações cruzadas também podem ser obtidas por exposição de colunas revestidas à radiação gama.

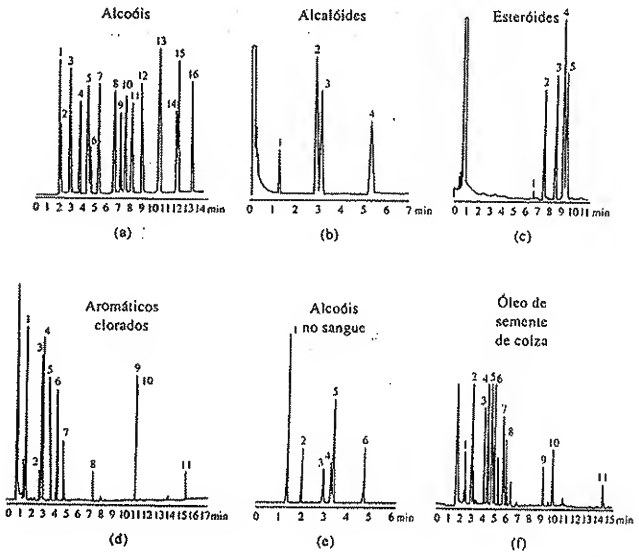


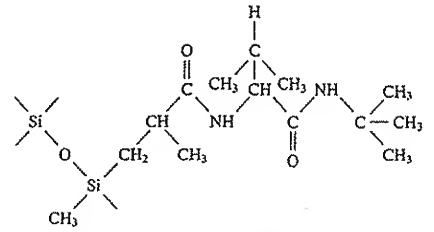
Figura 27-11 Cromatogramas típicos obtidos em colunas tubulares abertas revestidas com (a) polidimetil-siloxano; (b) (fenilmetildimetil)-siloxano 5%; (c) (fenilmetildimetil)siloxano 50%; (d) poli(trifluorpropil-dimetil)-siloxano 50%; (e) polietileno-glicol; (f) poli(cianopropil-dimetil)-siloxano 50% (*cortesia de J & W Scientific*)

Espessura de Filmes

Colunas comerciais estão disponíveis com fases estacionárias que variam em espessura de 0,1 a 5 μm. A espessura do filme afeta primariamente o caráter e a capacidade de retenção da coluna. Filmes espessos são usados com analitos altamente voláteis porque estes filmes retêm solutos por tempo mais longo, permitindo assim um tempo maior para que a separação ocorra. Filmes finos são úteis para separar espécies de baixa volatilidade em um período de tempo razoável. Para a maioria das aplicações com colunas de 0,26 mm ou 0,32 mm, recomenda-se filme de espessura de 0,26 μm. Com colunas megadiâmetro, filmes de 1 a 1,5 μm são geralmente usados. Hoje, são comercializadas colunas com filmes de 8 μm.

Fases Estacionárias Quirais

Durante a última década, foi feito um grande esforço para o desenvolvimento de métodos para a separação de enantiômeros por cromatografia gasosa ou líquida. Duas abordagens foram empregadas. Uma está baseada na formação de derivados do analito com um reagente opticamente ativo que forma um par de diasteroisômeros que podem ser separados em uma coluna aquiral. O método alternativo é usar um líquido quiral como fase estacionária. Várias fases quirais derivadas de aminoácidos foram desenvolvidas com essa finalidade e é provável que mais fases líquidas desse tipo apareçam no futuro próximo.[8] A estrutura de um desses líquidos usados para a separação de aminoácidos opticamente ativos é:



L-valina-1-butilamida sobre carboximetilssiloxano

27D APLICAÇÕES DA CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO (GLC)

Na avaliação da importância da GLC, é necessário distinguir entre os dois papéis do método. O primeiro é como ferramenta para a realização de separações. Com relação a esse aspecto, ela é praticamente imbatível quando aplicada a sistemas bioquímicos, complexos organo-metálicos ou orgânicos, constituídos de espécies voláteis ou de espécies que podem reagir e formar produtos voláteis. A segunda, e bem-distinta, função é proporcionar os meios para realizar uma análise completa. Neste caso, tempos ou volumes de retenção são empregados para identificação qualitativa, enquanto alturas ou áreas de picos fornecem informação quantitativa. Para finalidades qualitativas, a GLC é mais limitada que a maioria dos métodos espectroscópicos considerados nos capítulos iniciais. Como conseqüência, uma tendência importante no campo tem sido na direção de combinar as notáveis qualidades de fracionamento da GLC com as propriedades superiores de identificação de instrumentos, como espectrômetros de massa, infravermelho e RMN (veja Seção 27D-3).

27D-1 Análise Qualitativa

Cromatogramas de gases são largamente usados como critério de pureza de compostos orgânicos. Contaminantes, se presentes, são revelados pelo aspecto de picos adicionais. As áreas sob esses picos dão uma estimativa grosseira da extensão da contaminação. A técnica também é útil para avaliação da eficiência dos procedimentos de purificação.

Teoricamente, tempos de retenção devem ser úteis na identificação de componentes de misturas. Na verdade, entretanto, a aplicabilidade desses dados está limitada pelo número de variáveis que devem ser controladas para obtenção de resultados reprodutíveis. Normalmente, a cromatografia gasosa é um meio excelente de confirmar a presença ou a ausência de um composto suspeito em uma mistura, desde que uma amostra autêntica da substância esteja disponibilizada. Nenhum pico novo deve aparecer no cromatograma da mistura após a adição de um composto conhecido e, sim, deve-se verificar o aumento de um pico já observado. A evidência é particularmente convincente se o efeito puder ser duplicado em diferentes colunas e em diferentes temperaturas.

Fatores de Separação

Vimos (Seção 26B-3) que o fator de separação α para os compostos A e B é dado pela relação

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} = \frac{(t'_R)_B}{(t'_R)_A}$$

Se uma substância-padrão for escolhida como composto B, então α pode fornecer um índice para a identificação do composto A, que é em grande parte independente das variáveis da coluna, além da temperatura; isto é, tabulações numéricas de fatores de separação para compostos puros em relação a um padrão comum podem ser preparadas e usadas para a caracterização de solutos. Infelizmente, não é possível encontrar um padrão universal que forneça fatores de separação de magnitude razoável para todos os tipos de analitos. Assim, até o momento, a quantidade de dados de fatores de separação disponíveis na literatura é limitada.

[8] Para uma revisão de separações estacionárias quirais por cromatografia gasosa, veja J. V. Hinshaw, *LC-GC*, 1993, *11*, 644.

Índice de Retenção

O índice de retenção *I* foi proposto por Kovats em 1958 como um parâmetro para a identificação de solutos em cromatogramas.[9] O índice de retenção de um dado soluto pode ser obtido de um cromatograma de uma mistura deste soluto com, pelo menos, dois alcanos normais com tempos de retenção cujos valores compreendam o valor do tempo de retenção do soluto em questão. Isto é, alcanos normais são os padrões sobre os quais baseia-se a escala de índice de retenção. Por definição, o índice de retenção de um alcano normal é igual a 100 vezes o número de carbonos no composto *independentemente da fase estacionária da coluna, da temperatura e de outras condições cromatográficas*. O índice de retenção de todos os compostos além dos alcanos normais varia, muitas vezes até em várias centenas de unidades de índice de retenção, com as variáveis da coluna.

Sabe-se há muito tempo que, dentro de uma série homóloga, um gráfico do logaritmo do tempo de retenção ajustado t_R' ($t_R' = t_R - t_M$) contra o número de átomos de carbono é linear, desde que seja excluído o membro de número mais baixo da série. Um gráfico para padrões de alcanos normais de C_4 a C_9 está representado na Figura 27-12. Também estão indicados, na ordenada, os logaritmos de tempos de retenção dos três compostos na mesma coluna e à mesma temperatura. Seus índices de retenção são então obtidos multiplicando por 100 os valores correspondentes na abcissa. Assim, o índice de retenção do tolueno é 749 e o benzeno, 644.

Normalmente, não é necessário um procedimento gráfico para a determinação dos índices de retenção. Em vez disso, dados ajustados de retenção são deduzidos por interpolação de um cromatograma de uma mistura do soluto de interesse com dois ou mais alcanos-padrão.

É importante reiterar que o índice de retenção *para um alcano normal* é independente da temperatura e da fase estacionária da coluna. Assim, *I* para heptano, por definição, é sempre 700. Ao contrário, índices de retenção de todos os demais solutos variam bastante de uma coluna para outra. Por exemplo, o índice de retenção para o acenapteno sobre uma fase estacionária com ligações cruzadas de polidimetilsiloxano a 140°C é 1.460. Com fenilpolidimetil-siloxano 5% como fase estacionária, é 1.500 à mesma temperatura, enquanto que, com polietilenoglicol como fase estacionária, o índice de retenção é 2.084.

O sistema de índice de retenção tem a vantagem de estar baseado em materiais de referências disponíveis no mercado e que cobre um largo intervalo de pontos de ebulição. Além disso, a dependência dos índices de retenção com a temperatura é relativamente pequena. Em 1984, os Sadtler Research Laboratories introduziram uma biblioteca de índices de retenção medidos com quatro tipos de colunas tubulares abertas de sílica fundida. O formato computadorizado do banco de dados permite a busca de índices de retenção e é possível a identificação com uso de um computador pessoal.[10]

[9] E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, 1958, *41*, 1915.

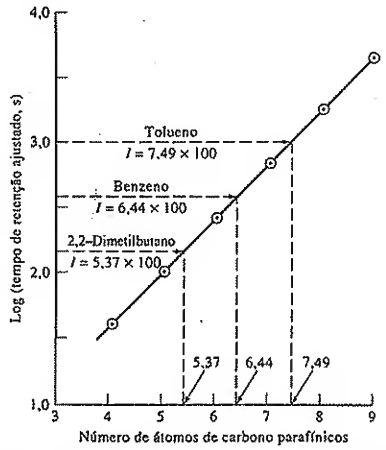


Figura 27-12 Ilustração gráfica do método de determinação de índices de retenção para três compostos. Fase estacionária: esqualano. Temperatura: 60°C.

27D-2 Análise Quantitativa

O sinal do detector de uma coluna cromatográfica gás-líquido tem amplo uso na análise quantitativa e semiquantitativa. Uma exatidão relativa de 1% pode ser obtida sob condições cuidadosamente controladas. Como com a maioria das ferramentas analíticas, a confiabilidade está diretamente relacionada com o controle de variáveis. A natureza da amostra também tem seu papel na determinação da exatidão potencial. A discussão geral de análises cromatográficas quantitativas dada na Seção 27F-2 aplica-se à cromatografia gasosa e também aos outros tipos. Assim, não será feita nenhuma outra consideração sobre esse tópico.

27D-3 Interface de Cromatografia Gasosa com Métodos Espectroscópicos

A cromatografia gasosa freqüentemente está acoplada a técnicas seletivas de espectroscopia e eletroquímica, gerando os assim chamados *métodos hifenados* que dão ao químico ferramentas poderosas para a identificação de componentes de misturas complexas.[11]

Nos primeiros métodos hifenados, os eluídos das colunas cromatográficas eram coletados em frações separadas em recipientes criogênicos depois de serem detectados por um sistema não-destrutivo e não-seletivo. A composição de cada fração era, então, investigada por espectroscopia de massa, infravermelho ou ressonância magnética nuclear ou por medidas eletroanalíticas. Uma limitação séria dessa abordagem era a quantidade muito pequena (usualmente micromolares) de soluto contida em uma fração. Apesar disso, o procedimento geral mostrou ser útil na análise qualitativa de muitas misturas multicomponentes.

Um segundo método geral que agora encontra amplo uso envolve a aplicação de um detector seletivo para monitorar continuamente o efluente da coluna. Geralmente, esses procedimentos requerem controle por computador dos instrumentos e memória computadorizada para armazenamento dos dados espectroscópicos para apresentação posterior como espectros e cromatogramas.

[10] Veja J. F. Sprouse and A. Varano, *Amer. Lab.*, 1984 (9), 54.

[11] Para uma revisão sobre métodos hifenados, veja T. Hirschfeld, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 297A; C. L. Wilkins, *Science*, 1983, *222*, 291; *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 571A; P. R. Griffiths *et al.*, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1349A.

Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (GC/MS)

Vários fabricantes oferecem equipamentos de cromatografia gasosa que podem apresentar uma interface direta com vários tipos de espectrômetros de massa de varredura rápida.[12] A vazão em colunas capilares é geralmente baixa o suficiente para que a saída da coluna possa ser ligada diretamente à câmara de ionização do espectrômetro de massa. O esquema de um sistema típico está representado na Figura 27-13. Entretanto, para colunas empacotadas e colunas capilares de megadiâmetro, um separador a jato, como mostrado na Figura 27-14, deve ser usado para remover a maior parte do gás de arraste do analito. Neste dispositivo, o fluxo dos gases de saída passam através de um pequeno esguicho de um separador a jato feito de vidro, o que aumenta o momento das moléculas mais pesadas do analito, de modo que 50% ou mais delas deslocam-se em um caminho mais ou menos reto até o separador. Os átomos de hélio, ao contrário, são defletidos pelo vácuo e bombeados para longe.

A maioria dos espectrômetros de massa de setor magnético e de quadripolo é comercializada com acessórios que permitem a interface com equipamentos de cromatografia gasosa. Além disso, o espectrômetro de massa com transformada de Fourier descrito na Seção 20C-4 tem sido acoplado a colunas de cromatografia gás-líquido.[13] Sua velocidade e alta sensibilidade são particularmente vantajosas para esta aplicação.

A partir do final dos anos 1970, vários espectrômetros de massa projetados especialmente como detectores de cromatógrafos a gás apareceram no mercado. Geralmente, eles são instrumentos compactos de quadripolo, mais baratos (US$25.000 a US$50.000) e de uso e manutenção mais fáceis do que os espectrômetros de massa multiuso, descritos no Capítulo 20.[14]

O detector de massa mais simples para uso em cromatografia gasosa é o *detector de aprisionamento de íons* (em inglês, ITD – *ion trap detector*)[15] (veja Seção 20C-3 e Figura 20-15). Nesse instrumento, os íons são gerados a partir de amostras eluídas através de impacto de elétrons ou por ionização química, e armazenados em um campo de rádiofreqüência (veja Figura 27-15). Os íons presos são então ejetados da área de estocagem para um detector multiplicador de elétrons. A ejeção é controlada de modo a possibilitar a varredura com base na razão massa/carga. O detector de aprisionamento de íons é notavelmente compacto e mais barato do que os instrumentos de quadripolo.

Os detectores espectrométricos de massa têm vários modos de apresentação de resultados, que os colocam em duas categorias: de tempo real e reconstruídos por computador. Dentro de cada uma dessas categorias, há escolha dos cromatogramas de corrente iônica total (um gráfico da soma de todas as correntes iônicas em função do tempo) ou de cromatogramas de corrente iônica selecionada (um gráfico de correntes iônicas para um ou poucos íons em função do

[12] Para informação adicional, veja G. M. Message, *Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. New York: Wiley, 1984; J. Masucci and G. W. Caldwell, in *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3rd. ed., R. L. Grob, Ed., Chapter 6. New York: Wiley-Interscience, 1995; C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 571A; J. Fjeldsted and J. Truche, *Amer. Lab.*, 1989 (10), 33.

[13] E. B. Ledford *et al.*, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 2550.

[14] Para descrições de vários instrumentos de bancada de GC/MS, veja F. Wach, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 927A.

[15] G. C. Stafford Jr., P. E. Kelley, and D. C. Bradford, *Amer. Lab.*, 1983, *15* (6), 51; S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 726A.

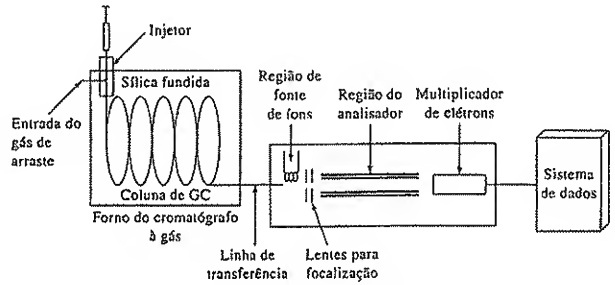


Figura 27-13 Esquema de um cromatógrafo típico a gás capilar, acoplado a um espectrômetro de massa.

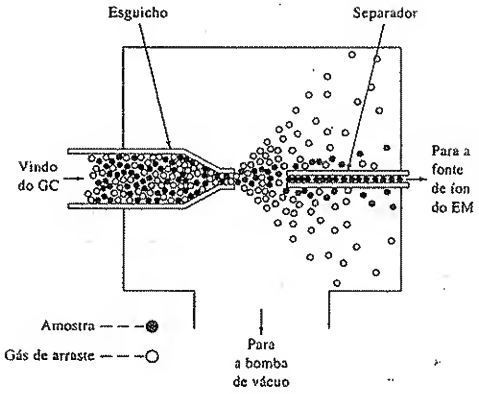


Figura 27-14 Esquema de um separador a jato (*cortesia da DuPont Instruments Systems, Wilmington, DE*)

tempo) e de espectros de massa de vários picos. Os espectros de massa em tempo real aparecem na tela de um osciloscópio equipado com escala de massa. O cromatograma de massa pode aparecer na tela do osciloscópio ou em um gráfico em tempo real. Depois que a separação está completa, os cromatogramas reconstruídos em computador podem ser vistos na tela ou impressos. Os espectros de massa reconstituídos para cada pico também podem ser vistos na tela ou impressos. Alguns instrumentos também são equipados com bancos de dados contendo espectros para a identificação dos compostos.

Os instrumentos de cromatografia gasosa/espectrometria de massa têm sido usados na identificação de centenas de componentes presentes em sistemas naturais e biológicos. Esses procedimentos, por exemplo, permitiram a caracterização de componentes que dão odor e sabor aos alimentos, a identificação de poluentes da água, diagnósticos médicos baseados em componentes do ar expirado e estudos de metabólitos de medicamentos.

Um exemplo de aplicação de GC/MS é apresentado na Figura 27-16. A figura superior é um cromatograma de massa, reconstruído em computador, de uma amostra recolhida em uma câmara ambiental durante a combustão de roupa tratada com produto químico que retarda a ação do fogo. Na ordenada, está a corrente iônica total e, na abcissa, está o tempo de retenção. A figura inferior é o espectro de massa reconstruído em computador do pico 12 do cromatograma. Neste caso, correntes relativas de íons são lançadas em gráfico em função do número de massa.

Cromatografia Gasosa/Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (GC/FTIR)

O acoplamento de cromatógrafos a gás em colunas capilares com espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (em inglês, GC/FTIR – *Gas Chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy*) fornece um meio potente de separar e identificar os componentes de misturas difíceis. Vários instrumentos desse tipo são comercializados.[16]

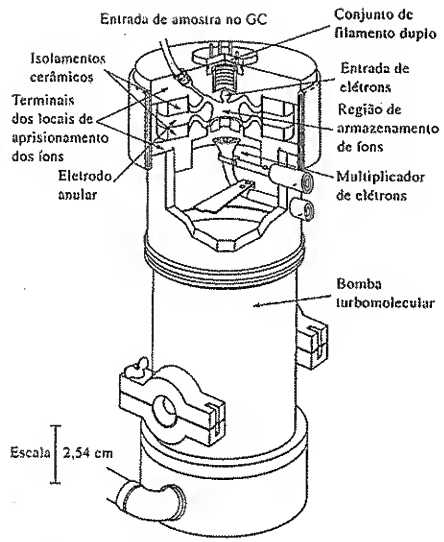


Figura 27-15 Esquema de um detector de aprisionamento de íons (*reimpressa com permissão de G. C. Stafford Jr., P. E. Kelley and D. C. Bradford,* Amer. Lab., *1983, 15(6), 51. Copyright 1983 by International Scientific Communications, Inc.*)

Como na GC/MS, a interface entre a coluna e o detector é crítica. Neste caso, um pequeno condutor de luz, de comprimento de 10 a 40 cm e diâmetro interno de 1 a 3 mm é conectado à coluna por meio de um tubo estreito. O condutor de luz (uma versão esquemática está ilustrada na Figura 27-17), consiste de um tubo Pyrex revestido internamente com ouro. A transmissão da radiação ocorre por reflexões múltiplas na parede. Com freqüência, o condutor de luz é aquecido para evitar condensação dos componentes da amostra. Condutores de luz desse tipo são projetados para maximizar o comprimento do caminho e aumentar a sensibilidade, minimizando simultaneamente o volume morto para diminuir o alargamento da banda. Os detectores de radiação são geralmente dispositivos de teluretos de cádmio/mercúrio, resfriados em nitrogênio líquido e muito sensíveis. A varredura é disparada pela saída de um detector de pico cromatográfico não-destrutivo e começa depois de um breve retardo que permite ao componente deslocar-se da região do detector para a cela de infravermelho. Os dados espectroscópicos são digitalizados, armazenados em um computador e depois impressos.

Às vezes, são encontradas dificuldades nas comparações entre espectros para efluentes gasosos de uma coluna com dados de bibliotecas de espectros que tenham sido obtidos com amostras sólidas ou líquidas. Os espectros gasosos contêm estrutura rotacional fina, ausentes em espectros de sólidos e líquidos, resultando em aspectos significantemente diferentes. Uma outra diferença entre espectros de fase gasosa e de fase líquida é a ausência, no primeiro caso, de bandas devido a interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio em alcoóis e ácidos.

Como no caso da GC/MS, bibliotecas de espectros digitalizados e sistemas de busca estão sendo desenvolvidos para lidar com a enorme quantidade de dados produzidos por equipamentos de MS/FTIR (MS/FTIR), mesmo com amostras relativamente simples.[17]

[16] Veja C. Fujimoto and K. Jinno, *Anal. Chem.*, 1992, *64*, 476A; P. R. Griffiths, S. L. Pentoney, A. Giorgetti, and K. H. Shafter, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1349A; C. L. Wilkins, *Science*, 1983, *222*, 291; P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, and L. V. Azarraga, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 1361A; S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 901A.

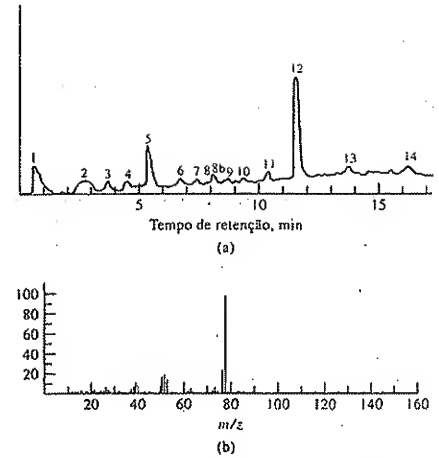


Figura 27-16 Saída típica de um instrumento de GC/MS. A curva superior é um cromatograma reconstruído por computador. Os picos correspondem a: (1) ar, (2) água, (3) cianeto de hidrogênio, (4) desconhecido, (5) acetaldeído, (6) etanol, (7) acetonitrila, (8) acetona, (8b) desconhecido, (9) dissulfeto de carbono, (10) desconhecido, (11) desconhecido, (12) benzeno, (13) tolueno, (14) xileno. O gráfico inferior é o espectro de massa reconstruído em computador para o pico 12 (benzeno). (*reimpressa com permissão de T. W. Sickels and D. T. Stafford,* Amer. Lab., *1977, 12(5), 17. Copyright 1977 by International Scientific Communications, Inc.*)

27E CROMATOGRAFIA GÁS-SÓLIDO

A cromatografia gás-sólido está baseada na adsorção de substâncias gasosas sobre superfícies sólidas. Os coeficientes de distribuição são geralmente muito maiores do que os correspondentes para a cromatografia gás-líquido. Conseqüentemente, a cromatografia gás-sólido é útil para a separação de espécies que não são retidas por coluna de gás-líquido, como os componentes do ar, sulfeto de hidrogênio, dissulfeto de carbono, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e gases raros.

A cromatografia gás-sólido é feita tanto em colunas empacotadas como em colunas tubulares abertas. Nestes últimos, uma fina camada de adsorvente é fixada nas paredes internas do capilar. Essas colunas são chamadas, às vezes, de *colunas tubulares abertas de camada porosa*, ou colunas TACP (em inglês, PLOT – *porous layer open tubular columns*). Dois tipos de adsorventes são encontrados: peneiras moleculares e polímeros porosos.

27E-1 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são trocadores de íons de silicato de alumínio cujo tamanho de poro depende do tipo de cátion presente. Materiais preparados comerciamente estão disponíveis em tamanhos de partículas de 40/60 mesh até 100/120 mesh. As peneiras são classificadas de acordo com o diâmetro máximo das moléculas que podem entrar nos poros. Pe-

[17] Para uma descrição de um desses sistemas, veja S. R. Lowry and D. A. Huppler, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 889.

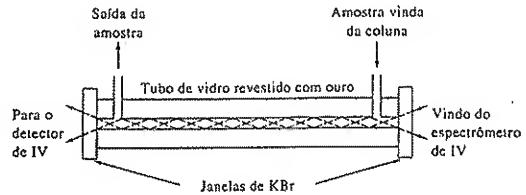


Figura 27-17 Um condutor de luz típico para equipamentos GC/MS.

neiras moleculares comerciais começam com tamanho de poro de 4, 5, 10 e 13 Å. Moléculas menores do que estas dimensões penetram no interior das partículas onde ocorre a adsorção. Para essas moléculas, a área superficial é enorme quando comparada com a área disponível para moléculas maiores. Assim, as peneiras moleculares podem ser usadas para separar moléculas pequenas de grandes. Por exemplo, uma fase estacionária de 1,80 m, 5-Å na temperatura ambiente vai separar facilmente e, nesta ordem, uma mistura de hélio, oxigênio, nitrogênio, metano e monóxido de carbono. A Figura 27-18a mostra um cromatograma típico com uso de peneira molecular. Nesta aplicação, foram usadas duas colunas empacotadas, uma comum gás-líquido e uma coluna de peneira molecular. A primeira retém somente dióxido de carbono e deixa passar o restante dos gases, a velocidades correspondentes à vazão do gás de arraste. Quando o dióxido de carbono é eluído da primeira coluna, uma chave direciona o fluxo para fora da segunda coluna por um curto intervalo de tempo, para evitar adsorção permanente de dióxido de carbono na peneira molecular. Depois que o sinal do dióxido de carbono retorna a zero, o fluxo é direcionado de volta para a segunda coluna permitindo, assim, a separação e a eluição do restante dos componentes da amostra.

27E-2 Polímeros Porosos

Leitos de polímeros porosos são fabricados a partir de estireno com ligações cruzadas com divinilbenzeno (Seção 27G-2). O tamanho de poro desses leitos é uniforme e controlado pela quantidade de ligações cruzadas. Polímeros porosos têm considerável aplicação na separação de espécies gasosas polares como sulfeto de hidrogênio, óxidos de nitrogênio, água, dióxido de carbono, metanol e cloreto de vinila. Uma aplicação típica de uma coluna tubular aberta revestida com polímero poroso (coluna PLOT) está ilustrada na Figura 27-18.

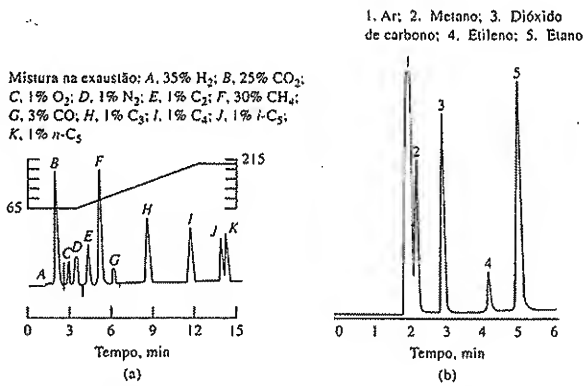


Figura 27-18 Separações cromatográficas gás-sólido típicas: (a) Coluna de peneira molecular de 15,24 m × 0,31 mm; (b) coluna PLOT 30 m × 0,53 mm.

27F QUESTÕES E PROBLEMAS

27-1 Quais são as diferenças entre cromatografia gás-líquido e gás-sólido?

27-2 Quais os tipos de misturas são separadas por cromatografia gás-sólido?

27-3 Por que a cromatografia gás-sólido não é tão usada quanto a cromatografia gás-líquido?

27-4 Defina (a) volume de retenção, (b) volume de retenção corrigido, (c) volume de retenção específico.

27-5 Como funciona um medidor de fluxo de bolha de sabão?

27-6 O que é programação de temperatura quando usada em cromatografia?

27-7 Qual é a diferença entre um detector sensível à concentração e sensível ao fluxo de massa? Indique que tipo de dispositivo são os seguintes detectores: (a) condutividade térmica, (b) emissão atômica, (c) termoiônico, (d) captura de elétron, (e) fotometria de chama, (f) fotoionização.

27-8 Descreva o princípio sobre o qual se baseiam cada um dos detectores listados no Problema 27-7.

27-9 Quais são as principais vantagens e limitações de cada um dos detectores listados no Problema 27-7?

27-10 Qual material da fase estacionária é usado na maioria das colunas empacotadas de cromatografia gasosa?

27-11 Como diferem as seguintes colunas tubulares abertas?
(a) colunas PLOT (b) colunas WCOT (c) colunas SCOT

27-12 O que são colunas tubulares abertas de megadiâmetro? Por que são usadas?

27-13 Quais são as vantagens de colunas capilares de sílica fundida comparadas com colunas de metal ou vidro?

27-14 Que propriedades deve ter a fase estacionária líquida para cromatografia gasosa?

27-15 Por que as fases estacionárias de cromatografia gasosa são ligadas ou contêm ligações cruzadas? O que significam esses termos?

27-16 Qual é o efeito da espessura do filme da fase estacionária sobre a cromatografia gasosa?

27-17 O que são índices de retenção? Descreva como são determinados.

27-18 Como é um cromatograma obtido normalmente em GC/MS? E em GC/IR?

27-19 É feita uma cromatografia gasosa do mesmo composto polar em coluna SE-30 (muito apolar) e em carbowax 20M (coluna muito polar). Como $K = c_E/c_M$ varia nessas duas colunas?

27-20 Use os dados de retenção abaixo para calcular o índice de retenção de 1-hexeno.

Amostra	Tempo de retenção (min)
ar	0,571
n-pentano	2,16
n-hexano	4,23
1-hexeno	3,15

27-21 Uma coluna GLC foi operada nas seguintes condições:
- **coluna:** 1,10 m × 2,0 mm, empacotada com Chromosorb P; massa de líquido estacionário adicionado: 1,40g; densidade do líquido: 1,02 g/mL
- **pressões:** entrada: 26,1 psi acima da pressão ambiente; ambiente: 748 torr
- **vazão medida na saída:** 25,3 mL/min
- **temperatura:** ambiente: 21,2°C, coluna: 102,0°C
- **tempos de retenção:** ar: 18,0 s; acetato de metila: 1,98 min; propionato de metila: 4,16 min; *n*-butirato de metila: 7,93 min
- **largura de picos na base:** respectivamente: 0,19; 0,39 e 0,79

Calcule:
(a) a vazão média na coluna.
(b) os volumes de retenção corrigidos do ar e dos três ésteres.
(c) os volumes de retenção específicos para os três componentes.
(d) constantes de distribuição para cada um dos ésteres.
(e) volume de retenção corrigido e tempo de retenção para *n*-hexanoato de metila.

27-22 A partir dos dados do Problema 27-21, calcule:
(a) k' para cada composto.
(b) os valores de α para cada par de compostos adjacentes.
(c) o número médio de pratos teóricos e a altura de prato para a coluna.
(d) a resolução em cada par de compostos adjacentes.

27-23 O líquido estacionário na coluna descrita no Problema 27-21 era didecilftalato, um solvente de polaridade intermediária. Se um solvente apolar, como óleo de silicone, tivesse sido usado, os tempos de retenção para os três compostos seriam menores ou maiores? Por quê?

27-24 Os tempos de retenção corrigidos para os alcoóis etílico, *n*-propílico e *n*-butílico em uma coluna empregando fase estacionária recoberta com óleo de silicone são, respectivamente, 0,69; 1,51 e 3,57. Preveja os tempos de retenção para os dois próximos membros da série homóloga.

27-25 Qual seria o efeito dos fatores abaixo sobre a altura do prato de uma coluna? Explique.
(a) Aumento da massa de fase estacionária em relação à massa de empacotada.
(b) Diminuição da velocidade de injeção da amostra.
(c) Aumento da temperatura no injetor.
(d) Aumento da vazão.
(e) Redução do tamanho de partícula da fase estacionária.

(f) Diminuição da temperatura da coluna.

27-26 Calcule o índice de retenção para cada um dos seguintes compostos:

Composto	$(t_R - t_M)$
(a) Propano	1,29
(b) *n*-Butano	2,21
(c) *n*-Pentano	4,10
(d) *n*-Hexano	7,61
(e) *n*-Heptano	14,08
(f) *n*-Octano	26,11
(g) Tolueno	16,32
(h) Butano-2	2,67
(i) *n*-Propanol	7,60
(j) Metiletilcetona	8,40
(k) Ciclohexano	6,94
(l) *n*-Butanol	9,83

Capítulo
28

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Este capítulo trata de quatro tipos básicos de cromatografia nos quais a fase móvel é um líquido. Os quatro tipos incluem: ***cromatografia de partição; cromatografia líquido-sólido ou de adsorção; cromatografia de troca iônica e cromatografia em gel ou de exclusão por tamanho.*** *Quase todo este capítulo trata de aplicações de colunas nesses quatro tipos importantes de cromatografia. A seção final, entretanto, apresenta uma rápida descrição da cromatografia líquida planar porque essa técnica fornece um meio simples e barato de obtenção de informação sobre as condições ótimas para separação em uma coluna.*

A cromatografia líquida, incluindo o trabalho original de Tswett, foi inicialmente feita em colunas de vidro com diâmetros de 1 a 5 cm e comprimentos de 50 a 500 cm. Para assegurar vazões razoáveis, o diâmetro das partículas de fase estacionária sólida estava geralmente no intervalo de 150 a 200 μm. Mesmo assim, as vazões eram muito baixas, da ordem de alguns décimos de milímetro por minuto. E os tempos de separação eram longos – de várias horas. Tentativas de acelerar o procedimento clássico por aplicação de bomba de vácuo ou por bombeamento não foram eficientes porque o aumento na vazão provoca aumento na altura dos pratos, além do mínimo no gráfico típico de altura de prato versus *vazão (ver Figura 26-7a) e o resultado era a perda de eficiência.*

No início do desenvolvimento da cromatografia líquida, os cientistas perceberam que a eficiência da coluna podia ser aumentada através da diminuição do tamanho da partícula da fase estacionária. Entretanto, somente no final dos anos 1960 foi desenvolvida a tecnologia para a produção e uso de fases estacionárias com partículas de diâmetro de 3 a 10 μm. Esta tecnologia exigiu equipamentos sofisticados operando a altas pressões, que contrastavam acentuadamente com as colunas simples de vidro da clássica cromatografia líquida de fluxo por gravidade. O nome ***cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC*** *(em inglês,* high performance liquid chromatography*) é empregado para distinguir esses procedimentos mais novos dos métodos básicos, ainda usados para finalidades preparativas. Este capítulo trata exclusivamente da HPLC.*[1]

28A O ESCOPO DA HPLC

A cromatografia líquida de alta eficiência é a mais usada de todas as técnicas analíticas de separação, com as vendas anuais de equipamentos de HPLC se aproximando da marca de um bilhão de dólares. As razões para a popularidade do método é a sua sensibilidade, a fácil adaptação para determinações quantitativas acuradas, sua adequação à separação de espécies não-voláteis ou termicamente frágeis e, acima de tudo, sua ampla aplicabilidade a substâncias de grande interesse para a indústria, para muitos campos da ciência e para o público. Exemplos desses materiais incluem: aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarbonetos, car-

[1] Um grande número de livros sobre cromatografia líquida estão disponíveis. Entre estes, estão R. W. Scott, *Liquid Chromatography for the Analyst*. New York: Marcel Dekker, 1994; M. T. Gilbert, *High Performance Liquid Chromatography*. Bristol, UK: Wright, 1987; P. R. Brown and R. A. Hartwick, *High Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1989; V. R. Meyer, *Practical High Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1988. Para uma revisão dos desenvolvimentos passados, presentes e futuros sobre HPLC, veja P. R. Brown, *Anal. Chem.*, 1990, 62, 995A.

boidratos, drogas, terpenóides, pesticidas, antibióticos, esteróides, espécies organo-metálicas e muitas substâncias inorgânicas.

A Figura 28-1 revela que vários procedimentos de cromatografia líquida tendem a ser complementares a ponto das suas áreas de aplicação estarem relacionadas. Assim, para solutos com pesos moleculares acima de 10.000, a cromatografia por exclusão é usada com freqüência, embora esteja se tornando possível lidar com esses compostos também por cromatografia de partição em fase reversa. Para espécies iônicas com pesos moleculares mais baixos, a cromatografia de troca iônica é amplamente usada. Espécies pequenas e polares, mas não-iônicas, são as mais indicadas para os métodos de partição. Além disso, esse procedimento é freqüentemente útil para separação de membros de uma série homóloga. A cromatografia por adsorção é muitas vezes a escolhida para a separação de espécies não-polares, de isômeros estruturais e de classes de compostos, como os hidrocarbonetos alifáticos de alcoóis alifáticos.

28B EFICIÊNCIA DA COLUNA EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

A discussão sobre o alargamento de banda na Seção 26C-3 é geralmente aplicável à cromatografia líquida. Esta seção ilustra o importante efeito do tamanho de partícula da fase estacionária e descreve duas fontes adicionais de alargamento de banda que, às vezes, são de considerável importância em cromatografia líquida.

28B-1 Efeitos do Tamanho de Partícula da Fase Estacionária

Um exame do coeficiente de transferência de massa da fase móvel na Tabela 26-3 (página 607) revela que C_M na Equação 26-19 está diretamente relacionado com o quadrado do diâmetro d_p da partícula que compõe a fase estacionária. Como conseqüência, a eficiência de uma coluna de HPLC deve aumentar significamente conforme o tamanho de partícula decresce. A Figura 28-2 é uma demonstração experimental desse efeito, na qual pode-se observar que uma redução do tamanho de partícula de 45 para 6 µm resulta em uma diminuição da ordem de dez ou mais na altura do prato. Observe que nenhuma das curvas dessa figura mostra o mínimo previsto pela Equação 26-19. Esses mínimos são, na verdade, observáveis em cromatografia líquida (veja Figura 26-7a) mas usualmente em velocidades de fluxo que são baixas demais para aplicações práticas.

28B-2 Alargamento de Banda Extra-Coluna em Cromatografia Líquida

Em cromatografia líquida, às vezes, ocorre alargamento significativo de banda fora da própria coluna empacotada.

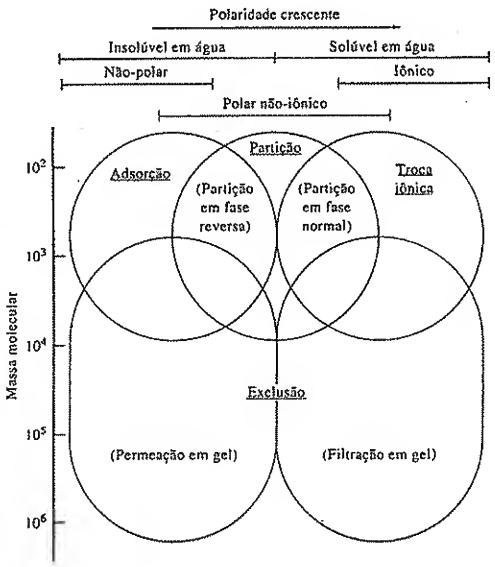


Figura 28-1 Aplicações da cromatografia líquida. (*de D. L. Saunders, in* Chromatography, *3rd. ed., E. Heftmann, Ed., p. 81. New York: Van Nostrand Reinhold, 1975; com permissão*)

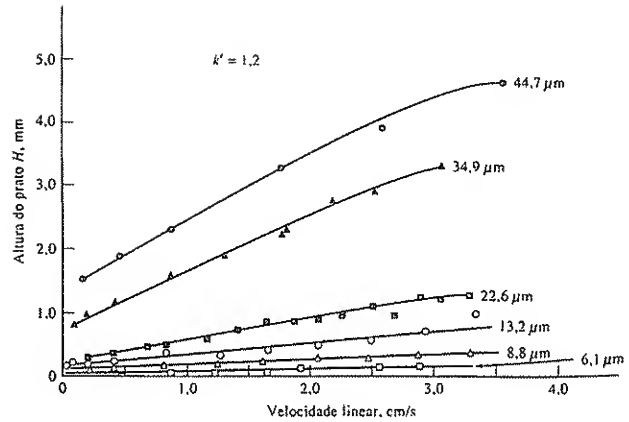


Figura 28-2 Efeito do tamanho de partícula da fase estacionária e velocidade linear sobre a altura dos pratos H em cromatografia líquida. Dimensões da colunas: 30 cm × 2,4 mm. Soluto: N,N-dietil-*p*-aminoazobenzeno. Fase móvel: mistura de hexano, cloreto de metileno, álcool isopropílico (*de R. E. Majors,* J. Chromatogr. Sci., *1973, 11, 92; com permissão*)

Esse *alargamento de banda extra-coluna* ocorre conforme o soluto é carregado através de tubos abertos como os do sistema de injeção, da região do detector e da tubulação de conexão dos vários componentes do sistema. Neste caso, o alargamento vem da diferença de velocidades do fluído entre as camadas de líquido adjacente à parede e as camadas do centro do tubo. Em conseqüência, a parte central de uma banda de soluto move-se mais rapidamente que a parte periférica. Em cromatografia gasosa, o espalhamento extra-coluna é, em grande parte, compensado pela difusão. A difusão em líquidos, entretanto, é significativamente mais lenta e o alargamento de banda desse tipo torna-se observável.

Foi mostrado que a contribuição de efeitos extra-colunas H_{ex} para a altura total de pratos é dada por[2]

$$H_{ex} = \frac{\pi r^2 u t}{24 D_M} \qquad (28\text{-}1)$$

onde u é a velocidade linear do fluído em cm/s, r é o raio do tubo em cm e D_M é o coeficiente de difusão do soluto na fase móvel em cm^2/s.

O alargamento extra-coluna pode tornar-se bastante sério quando são usadas colunas de diâmetros pequenos. Neste caso, todo esforço deve ser feito para reduzir o raio dos componentes extra-coluna para 2,5 mm ou menos.

28B-3 Efeito do Tamanho da Amostra Sobre a Eficiência da Coluna

A Figura 28-3 mostra o efeito da massa da amostra (µg de amostra/g de fase estacionária) sobre a eficiência da coluna para vários tipos de cromatografia líquida. Observe o desempenho superior de fases reversas e de fases estacionárias ligadas (Seção 28D-1) quando comparados com outros tipos de empacotamento.

28C EQUIPAMENTOS PARA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Para obter vazões do eluente com fases estacionárias com tamanhos de partículas de 2 a 10 µm, comuns na cromatografia líquida moderna, são requeridas pressões de bombeamento de até vários milhares de libras por polegada quadrada (psi). Como conseqüência dessas altas pressões, o equipamento necessário para HPLC tende a ser mais sofisticado e caro do que os encontrados para outros tipos de cromatografia. A Figura 28-4 mostra um esquema dos componentes importantes de um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência. Cada componente será discutido nos próximos parágrafos.[3]

[2] R. P. W. Scott and P. Kucera, *J. Chromatogr. Sci.*, 1971, 9, 641.

[3] Para uma discussão detalhada sobre sistemas HPLC, veja N. A. Parris, *Instrumental Liquid Chromatography*, 2a.ed. New York: Elsevier, 1984; *Practice of High Performance Liquid Chromatography: Applications, Equipment, and Quantitative Analysis*, H. Engelhardt, Ed., Chapter 1. New York: Springer-Verlag, 1986; A. Katritzky and R. J. Offerman, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1989, *21*(4), 83.

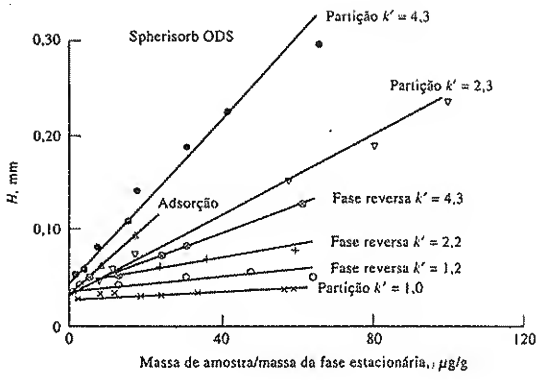


Figura 28-3 Efeito da massa relativa de amostra sobre a altura do prato (*de J. N. Done*, J. Chromatogr. Sci., *1976*, 125, *54*; *com permissão*)

28C-1 Reservatórios de Fase Móvel e Sistemas de Tratamento de Solvente

Um equipamento moderno de HPLC está equipado com um ou mais reservatórios de vidro ou aço inoxidável, cada um deles contendo 200 a 1.000 mL de um solvente. Os reservatórios freqüentemente estão equipados com um meio de remoção dos gases dissolvidos – usualmente oxigênio e nitrogênio – que interferem formando bolhas na coluna e nos sistemas de detecção. Essas bolhas causam espalhamento de banda e também interferem na eficiência do detector. Desgaseificadores podem ser constituídos de um sistema de bomba de vácuo, um sistema de destilação, dispositivos para aquecimento e agitação dos solventes ou, como mostrado na Figura 28-4, sistemas de *borbulhamento* nos quais os gases dissolvidos são varridos da solução por ação de pequenas bolhas de gases inertes de baixa solubilidade. Muitas vezes, os sistemas também contêm um meio de filtrar poeira e material particulado dos solventes, para evitar danos nos sistemas de bombeamento e de injeção e entupimento da coluna. Não é necessário que os desgaseificadores e filtros sejam parte integrante do sistema de HPLC, como mostrado na Figura 28-4. Por exemplo, um modo conveniente é tratar os solventes antes de introduzi-los no reservatório, passando-os em um filtro "*millipore*" sob vácuo. Esse tratamento remove gases e material em suspensão.

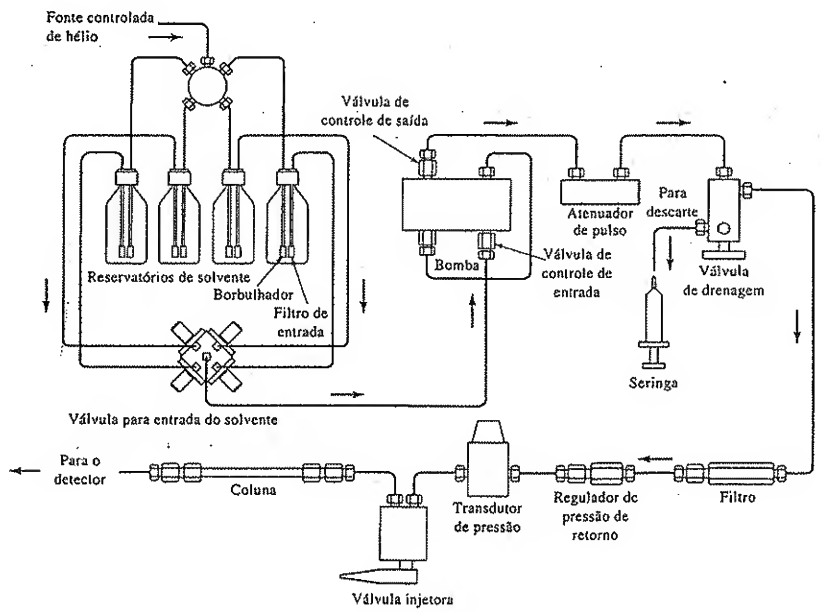


Figura 28-4 Esquema de um equipamento de HPLC (*cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.*)

Uma separação que emprega um único solvente de composição constante é chamada de *eluição isocrática*. Freqüentemente, a eficiência da separação é bastante aumentada pela *eluição com gradiente*. Neste caso, são empregados dois ou três sistemas de solventes que diferem bastante entre si em polaridade. Depois que a eluição começa, a razão entre os solventes é variada de modo programado, algumas vezes de forma contínua e outras vezes em uma série de passos. O equipamento moderno de HPLC geralmente está dotado de dispositivos que introduzem solventes de dois ou mais reservatórios, em uma câmara de mistura, a velocidades que variam continuamente. A razão entre os volumes dos solventes pode então ser alterada linearmente ou exponencialmente com o tempo.

A Figura 28-5 ilustra a vantagem da eluição com gradiente na separação de uma mistura de clorobenzenos. A eluição isocrática com solução 50:50 (v/v) de metanol/água resultou na curva apresentada na Figura 28-5b. A curva na Figura 28-5a é obtida para a eluição com gradiente iniciada com mistura 40:60 dos dois solventes. A concentração do metanol foi aumentada à razão de 8%/min. Observe que a eluição com gradiente encurtou o tempo de separação de modo significativo sem sacrifício da resolução dos primeiros picos. Observe também que a eluição com gradiente produz efeitos similares aos produzidos pela programação de temperatura na cromatografia gasosa (ver Figura 27-5).

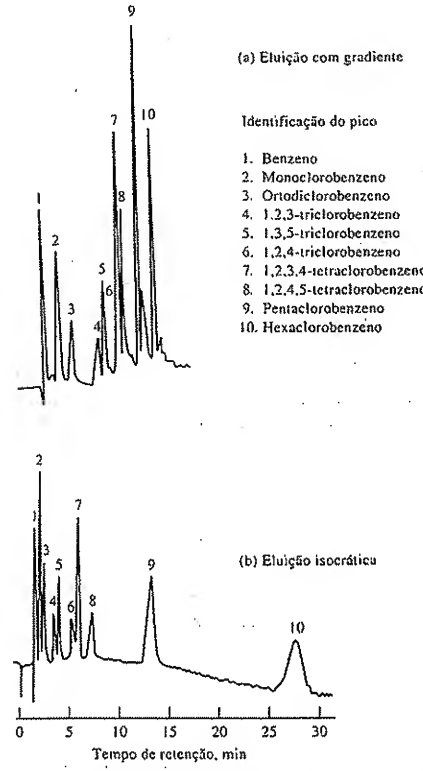


Figura 28-5 Otimização da eficiência da separação com eluição gradiente. Coluna: 1 m × 2,1 mm (d.i.), inoxidável com precisão do diâmetro; fase estacionária : 1% Permaphase® ODS. Amostra: 5 μL de benzenos clorados em isopropanol. Detector: fotômetro de UV (254 nm). Condições: temperatura: 60°C, pressão: 1.200 psi (*de J. J. Kirkland*, Modern Practice of Liquid Chromatography, *p. 88. New York: Interscience, 1971. Reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc.*)

28C-2 Sistemas de Bombeamento

Os requisitos para um sistema de bombeamento de HPLC são rigorosos e incluem: (1) a geração de pressões de até 6.000 psi (libras/polegada^2), (2) saída com ausência de pulsos, (3) velocidades de fluxo variando de 0,1 a 10 mL/min, (4) controle de fluxo e reprodutibilidade relativa de fluxo de 0,5% ou ainda melhor, (5) componentes resistentes à corrosão (vedação de aço inoxidável ou Teflon). Deve-se observar que as altas pressões geradas por bombas de HPLC não constituem risco de explosão porque os líquidos não são muito compressíveis. Assim, a ruptura de um componente do sistema resulta somente em vazamento do solvente. Claro que esse vazamento pode se constituir em perigo de incêndio.

Três tipos de bombas, cada uma com seu próprio conjunto de vantagens e desvantagens, são encontradas: bombas recíprocas, bombas do tipo deslocamento ou de seringa e bombas de pressão constante ou pneumáticas.

Bombas Recíprocas

Bombas recíprocas* são usadas em cerca de 90% dos sistemas de HPLC disponíveis comercialmente e consistem de uma pequena câmara na qual o solvente é bombeado por um movimento para trás e para a frente de um pistão controlado por um motor (Figura 28-6). Duas válvulas de esfe-

*N. de T. Bombas recíprocas também são chamadas de bombas de pistão ou de diafragma.

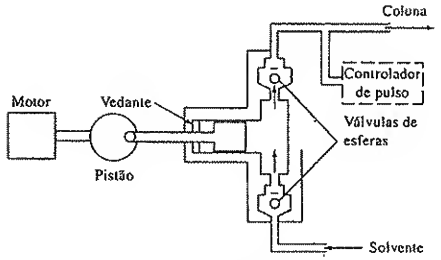


Figura 28-6 Bomba recíproca para HPLC.

ra, que abrem e fecham alternadamente, controlam o fluxo de solvente para dentro e para fora de um cilindro. O solvente está em contato direto com o pistão. Como alternativa, a pressão pode ser transmitida para o solvente através de um diafragma flexível, que, por sua vez, é bombeado hidraulicamente por um pistão recíproco. Bombas recíprocas têm a desvantagem de produzir um fluxo pulsado que deve ser amortecido porque a sua presença se manifesta como um ruído de fundo, na linha de base do cromatograma. As vantagens de bombas recíprocas incluem seu pequeno volume interno (35 a 400 μL), as altas pressões de saída (até 10.000 psi), a fácil adaptabilidade à eluição com gradiente e as vazões constantes, que são independentes da pressão de retorno da coluna e da viscosidade do solvente.

Bombas de Deslocamento

Bombas de deslocamento usualmente consistem de uma câmara larga do tipo seringa equipada com um êmbolo que é ativado por um mecanismo de rosca, sustentado por um motor de passos. Bombas de deslocamento também produzem um fluxo que tende a ser independente da viscosidade e da pressão de retorno. Além disso, a saída é livre de pulsos. As desvantagens incluem capacidade limitada de solvente (≈ 250 mL) e considerável inconveniência quando o solvente precisa ser trocado.

Bombas Pneumáticas

Nas bombas pneumáticas mais simples, a fase móvel está contida em um recipiente compressível inserido dentro de um vaso que pode ser pressurizado com gás comprimido. Bombas desse tipo são baratas e livres de pulsos. Elas sofrem limitações de capacidade e pressão de saída e são dependentes da velocidade de fluxo com a viscosidade do solvente e pressão de retorno da coluna. Além disso, não são fáceis para trabalhar com eluição com gradientes e estão limitadas a pressões menores do que 2.000 psi.

Controle de Fluxo e Sistemas de Programação

Como parte de seus sistemas de bombeamento, muitos equipamentos comerciais são dotados de dispositivos controlados por computador para a medida de vazão através da determinação da queda de pressão por um restritor localizado na saída da bomba. Qualquer diferença no sinal comparado com um valor preestabelecido é então usada para aumentar ou diminuir a velocidade do motor da bomba. A maioria dos instrumentos também tem um meio de variar a composição do solvente, continuamente ou em passos. Por exemplo, o equipamento mostrado na Figura 28-4 contém uma válvula proporcional que permite a mistura de quatro solventes de modo pré-programado e variado continuamente.

28C-3 Sistemas de Injeção de Amostras

Muitas vezes, o fator limitante na precisão das medidas em cromatografia líquida está na reprodutibilidade com a qual as amostras podem ser introduzidas na coluna empacotada. O problema é agravado pelo alargamento de banda que acompanha a sobrecarga das colunas. Assim, os volumes usados devem ser minúsculos – uns poucos décimos de microlitro a, talvez, 500 μL. E, ainda, é conveniente ser possível introduzir-se a amostra sem despressurizar o sistema.

O meio mais fácil e simples de introdução da amostra é injeção com seringa através de um septo de elastômero auto-selante. Para essa finalidade, são usadas microsseringas projetadas para suportar pressões de até 1.500 psi. Em injeções por (*stop-flow*), o fluxo do solvente é interrompido momentaneamente, um adaptador no topo da coluna é removido e a amostra é injetada diretamente no início da coluna empacotada. Depois, a peça volta ao local e o sistema é novamente pressurizado. A vantagem dessa técnica é a sua simplicidade. Infelizmente, a reprodutibilidade da injeção com seringa raramente é melhor do que 2 a 3% e, com freqüência, é consideravelmente pior.

O método mais usado para introdução de amostra em cromatografia líquida está baseado em alças (em inglês, *loop*) de amostragem, como mostrado nas Figuras 28-7 e 27-4. Esses dispositivos costumam ser parte integrante dos equipamentos de cromatografia líquida e possuem alças que podem ser intercambiadas, permitindo a escolha de tamanhos de amostra de 5 a 500 μL. Alças de amostragem desse tipo permitem a introdução de amostras a pressões de até 7.000 psi com precisão relativa de poucos décimos por cento. Válvulas para injeção de microamostras, com alças de amostragem com volumes de 0,5 a 5 μL, também estão disponíveis.

28C-4 Colunas para Cromatografia Líquida

As colunas para cromatografia líquida geralmente são construídas de tubos de aço inoxidável, embora tubos de vidro de paredes resistentes sejam encontrados ocasionalmente. Estes últimos são restritos a pressões mais baixas do que cerca de 600 psi. Centenas de colunas empacotadas, diferindo entre si no tamanho e na fase estacionária, estão disponíveis de vários fabricantes. Os custos variam geralmente de 200 a 500 dólares[4].

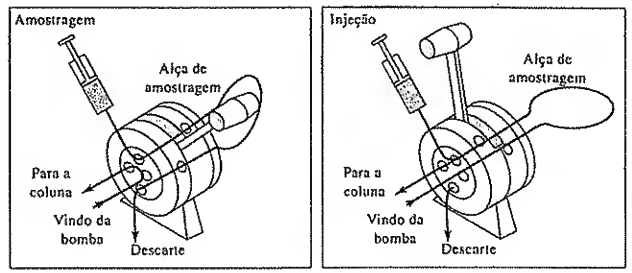


Figura 28-7 Uma alça de amostragem para cromatografia líquida (*cortesia de Beckman Instruments, Fullerton, CA*). Com a válvula manual, como mostrado à esquerda, a alça (*loop*) é preenchida com a seringa e a fase móvel flui da bomba para a coluna. Quando a válvula é colocada na posição à direita, a alça é inserida entre a bomba e a coluna, de modo que a fase móvel carrega a amostra para a coluna.

Colunas Analíticas

A maioria das colunas para cromatografia líquida apresenta comprimento que varia no intervalo de 10 a 30 cm. Normalmente as colunas são retas, com possibilidade de aumento no comprimento adicional se necessário, o que é feito com o acoplamento de uma ou mais colunas. Ocasionalmente, são encontradas colunas enroladas na forma de bobinas, embora esta configuração resulte em alguma perda de eficiência. O diâmetro interno de colunas para líquidos geralmente é de 4 a 10 mm. O tamanho de partícula mais comum da fase estacionária é de 5 a 10 μm. Talvez a coluna mais comum atualmente em uso tenha 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e fase estacionária com partículas de 5 μm. Colunas deste tipo contêm de 40 mil a 60 mil pratos/metro.

Recentemente, os fabricantes produziram colunas de alta velocidade e alta eficiência, com dimensões menores do que as descritas acima.[5] Estas colunas têm diâmetro interno no intervalo de 1 a 4,6 mm e estão empacotadas com partículas de 3 a 5 μm. Muitas vezes, seus comprimentos são curtos, da ordem de 3 a 7,5 cm. Essas colunas contêm cerca de 100.000 pratos/metro e apresentam a vantagem de serem velozes com consumo mínimo de solvente. Essa última propriedade é de considerável importância porque os solventes de alta pureza necessários para a cromatografia líquida são caros para serem adquiridos e descartados. A Figura 28-8 ilustra a velocidade com a qual a separação pode ser feita nesse tipo de coluna. Neste caso, oito componentes de diversos tipos são separados em cerca de 15 s. A coluna tinha 4 cm de comprimento, 4 mm de diâmetro interno e foi empacotada com partículas de 3 μm.

Pré-Colunas

Geralmente, uma pequena pré-coluna é introduzida antes da coluna analítica para aumentar sua duração por remoção, não somente de material particulado e de contaminantes dos solventes, mas também de componentes da amostras que se ligam irreversivelmente à fase estacionária. Além disso, em cromatografia líquido-líquido, a pré-coluna serve para saturar a fase móvel com a fase estacionária de modo a

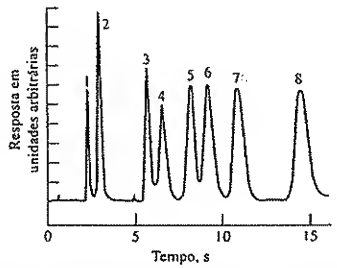


Figura 28-8 Separação isocrática de alta velocidade. Dimensões da coluna: 4 cm de comprimento e 0,4 cm de d.i.. Fase estacionária : sperisorb 3 μm. Fase móvel: 4,1% de acetato de etila em *n*-hexano. Compostos: (1) *p*-xileno, (2) anisol, (3) acetato de benzila, (4) dioctil-ftalato, (5) dipentil-ftalato, (6) dibutil-ftalato, (7) dipropil-ftalato, (8) dietil-ftalato (*de R. P. W. Scott*, Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses, *p. 156. New York: Wiley, 1984. Reproduzida com permissão de John Wiley & Sons, Inc*)

[4] Para descrições de colunas para HPLC recentemente disponibilizadas no comércio, veja R. E. Majors, *LC-GC*, 1995, *13*(8), 202; 1994, *12*(12), 890.

[5] Veja *Microcolumn High-Performance Liquid Chromatography*, P. Kucera, Ed. New York: Elsevier, 1984; *Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses*, R. P. W. Scott, Ed. New York: Wiley, 1984; M. Novotny, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 500A.

minimizar as perdas desse solvente. A composição da fase estacionária da pré-coluna deve ser muito próxima da fase estacionária da coluna analítica, mas o tamanho de partícula costuma ser maior para minimizar a queda de pressão. Quando a pré-coluna se contamina, deve ter a sua fase estacionária trocada ou ser descartada e substituída por uma nova do mesmo tipo. Assim, a ela é sacrificada para proteger a coluna analítica que é mais cara.

Colunas Termostatizadas

Em muitas aplicações, não é necessário um controle rigoroso da temperatura da coluna e elas são utilizadas à temperatura ambiente. Muitas vezes, entretanto, são obtidos cromatogramas melhores mantendo-se a temperatura da coluna constante dentro de alguns décimos de grau centígrado. A maioria dos equipamentos comerciais modernos possui agora aquecedores de coluna que controlam a temperatura em uns poucos décimos de grau centígrado da temperatura ambiente até 100 a 150°C. As colunas também podem ser equipadas com camisas de água alimentadas por um banho à temperatura constante para controle preciso da temperatura.

28C-5 Tipos de Fases Estacionárias para Colunas

São usados dois tipos básicos de fases estacionárias* para cromatografia líquida, *pelicular* e de *partícula porosa*. A primeira consiste de leitos de polímero ou vidro não-poroso, esférico, com diâmetros típicos da ordem de 30 a 40 μm. Uma camada fina e porosa de sílica, alumina, resina sintética de poliestireno-divinil-benzeno ou resina trocadora de íons é depositada sobre a superfície desses leitos. Para algumas aplicações, um revestimento adicional é aplicado e consiste de uma fase líquida estacionária mantida no local por adsorção. Alternativamente, os leitos podem ser tratados quimicamente para se obter uma camada superficial orgânica. Atualmente, fases estacionárias peliculares são muito usadas em pré-colunas e não em colunas analíticas.

A fase estacionária de partícula porosa típica para cromatografia líquida consiste de micropartículas porosas com diâmetros variando de 3 a 10 μm. Para um dado tamanho de partícula, todo esforço é feito para minimizar a sua variação de tamanho. As partículas são compostas de sílica, alumina, resina sintética de poliestireno-divinil-benzeno ou de resina de troca iônica. A sílica é, certamente, a fase estacionária mais comum em cromatografia líquida. Partículas de sílica são preparadas aglomerando partículas submicrométricas de sílica sob condições que levam a partículas maiores com diâmetros altamente uniformes. As partículas resultantes são freqüentemente cobertas com filmes orgânicos que são química ou fisicamente ligados à superfície.

*N. de T. A fase estacionária refere-se ao material com o qual a coluna é preenchida, podendo ser chamada também de recheio da coluna. As colunas preenchidas com as partículas da fase estacionária são denominadas colunas empacotadas ou recheadas.

28C-6 Detectores[6]

Diferentemente da cromatografia gasosa, a cromatografia líquida não tem detectores universalmente aplicáveis e confiáveis, como os detectores de ionização por chama e de condutividade térmica, descritos na Seção 27B-4. Um importante desafio no desenvolvimento da cromatografia líquida está na melhoria dos detectores.

Características do Detector Ideal

O detector ideal para cromatografia líquida deve ter todas as propriedades listadas na página 625 para cromatografia gasosa, com exceção do fornecimento de respostas em grande intervalo de temperatura. Além disso, um detector de HPLC deve ter um volume interno mínimo para reduzir o alargamento de banda (Seção 28B-2).

Tipos de Detectores

Os detectores de cromatografia líquida são de dois tipos básicos. *Detectores de propriedades universais ou globais* respondem a propriedades da fase móvel como um todo, como índice de refração, constante dielétrica ou densidade, que é modulada pela presença de solutos. Ao contrário, *detectores de propriedades do soluto* respondem a algumas propriedades do soluto, como absorbância no UV, fluorescência ou corrente de difusão, que não pertencem à fase móvel.*

A Tabela 28-1 lista os detectores mais comuns para HPLC e algumas das suas propriedades mais importantes. Uma revisão feita em 1982 de 365 publicações nas quais a cromatografia líquida teve papel importante revelou que 71% delas eram baseadas em absorção no UV, 15% em fluorescência, 5,4% em índice de refração 4,3% em medidas eletroquímicas e os 4,3% restantes, em outras medidas.[7] Dos detectores de absorção no UV, 39% eram baseados em linhas de emissão de mercúrio, 13% em radiação filtrada de uma fonte de deutério e 48% em radiação emitida por um monocromador de rede.

Detectores de Aborbância

A Figura 28-9 é uma representação esquemática de uma cela de fluxo típica, em forma de Z, para medidas de absorbância de eluentes em coluna cromatográfica. Para minimizar o alargamento de banda extra-coluna, o volume desta cela é mantido tão pequeno quanto possível. Assim, tipicamente, os volumes são limitados de 1 até 10 μL e as celas

*N. de T. Os detectores que detectam propriedades existentes tanto na fase móvel como nos solutos são chamados de não-seletivos e os que detectam propriedades dos solutos são denominados seletivos.

[6] Para discussões mais detalhadas sobre detectores para cromatografia líquida, veja R. P. W. Scott, *Liquid Chromatographic Detectors*, 2a.ed. Amsterdam: Elsevier, 1986; E. S. Yeung and R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1237A; C. A. Dorschel *et al.*, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 951A.

[7] Veja *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 327A.

TABELA 28-1 Desempenho de Detectores de Cromatografia Líquida (CL)

Detector de CL	Disponível Comercialmente	Limite de Detecção de Massa (detectores comerciais)[a]	Limite de Detecção de Massa (mais recentes)[b]
Absorbância	Sim[c]	100 pg–1 ng	1 pg
Fluorescência	Sim[c]	1–10 pg	10 fg
Eletroquímico	Sim[c]	10 pg–1 ng	100 fg
Índice de refração	Sim	100 ng–1 μg	10 ng
Condutividade	Sim	500 pg–1 ng	500 pg
Espectrometria de Massa	Sim[d]	100 pg–1 ng	1 pg
IVTF/FTIR	Sim[d]	1 μg	100 ng
Espalhamento de luz[e]	Sim	10 μg	500 ng
Atividade óptica	Não	–	1 ng
Seletivo ao elemento	Não	–	10 ng
Fotoionização	Não	–	1 pg–1 ng

[a] O limite de detecção de massa é calculado para a massa injetada que produz sinal igual a cinco vezes o ruído σ, usando massa molecular de 200 g/mol. 10 μL injetados para CL convencional ou 1 μL injetado para CL capilar.
[b] Mesma definição que *a*, mas o volume injetado é geralmente menor.
[c] Disponível comercialmente também para CL capilar.
[d] Disponível comercialmente, alto custo.
[e] Incluindo espalhamento de luz a baixo ângulo e nefelometria.
(de E. S. Yeung and R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1238, com permissão)

têm comprimentos de 2 a 10 mm. A maioria das celas desse tipo são restritas a pressões não maiores do que 600 psi. Conseqüentemente, é necessário um dispositivo de redução de pressão.

Muitos detectores de absorbância são dispositivos de feixe duplo nos quais um feixe passa através da cela do eluente e o outro através de um filtro que reduz a sua intensidade. Detectores fotoelétricos geminados são, então, usados para comparar as intensidades dos dois feixes. Alternativamente, um sistema de recorte de feixe, similar ao mostrado na Figura 9-13b, é usado em conjunção com um único fototubo. Em qualquer caso, o cromatograma consiste de um gráfico do log da razão dos dois sinais dos transdutores em função do tempo. Equipamentos de feixe único também são encontrados. Neste caso, medidas de intensidade do sistema de solvente são armazenadas na memória de um computador e depois chamadas para o cálculo da absorbância.

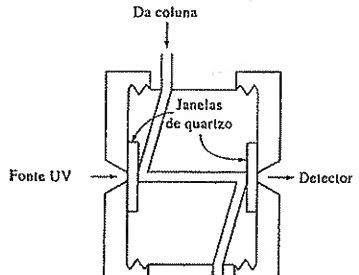


Figura 28-9 Cela de detector de ultravioleta para HPLC.

Detectores de Absorbância no Ultravioleta com Filtros. Os detectores de absorção UV mais simples são fotômetros com uma lâmpada de mercúrio como fonte. Comumente, a linha intensa em 254 nm é isolada por filtros. Em alguns equipamentos, as linhas em 250, 313, 334 e 365 também podem ser empregadas fazendo-se substituição dos filtros. Obviamente esse tipo de detector está restrito a solutos que absorvem em um desses comprimentos de onda. Como mostrado na Seção 14B, vários grupos funcionais orgânicos e várias espécies inorgânicas apresentam bandas de absorção largas, compreendendo um ou mais desses comprimentos de onda. Fontes de filamentos de deutério e tungstênio com filtros de interferência também proporcionam um meio simples de detectar espécies que absorvem, à medida que são eluídas em uma coluna. Alguns equipamentos modernos são equipados com discos contendo vários filtros que podem ser rapidamente trocados para detectar as várias espécies, conforme elas eluem. Esses dispositivos são úteis principalmente para análises quantitativas repetitivas nas quais a composição qualitativa da amostra é conhecida de modo que uma seqüência adequada de filtros pode ser escolhida. Muitas vezes, a mudança de filtro é controlada por computador.

Detectores de Absorbância Ultravioleta com Monocromadores. A maioria dos fabricantes de HPLC oferece detectores que consistem de um espectrofotômetro de varredura com redes ópticas. Alguns são limitados à radiação ultravio-

leta. Outros compreendem a radiação ultravioleta e visível. Vários modos de operação podem ser escolhidos. Por exemplo, um cromatograma inteiro pode ser obtido em um único comprimento de onda. Alternativamente, quando os picos eluídos são suficientemente separados no tempo, comprimentos de onda diferentes podem ser escolhidos para cada pico. Neste caso, o controle por computador é geralmente empregado para selecionar o melhor comprimento de onda para cada eluente. Quando se deseja espectros completos para finalidades de identificação, o fluxo de eluente pode ser interrompido por um período suficiente para permitir a varredura na região do comprimento de onda de interesse.

Os detectores espectrofotométricos ultravioleta mais poderosos são os equipamentos com arranjo de diodos como os descritos na Seção 7E-3 e na Figura 13-22.[8] Vários fabricantes oferecem esses instrumentos que permitem a coleta de dados de um espectro inteiro em aproximadamente um segundo. Assim, dados espectrais para cada pico cromatográfico podem ser coletados e armazenados à medida que aparecem na saída da coluna. Uma forma de apresentação dos dados espectrais, útil na identificação de espécies e na escolha de condições para a determinação quantitativa, é uma curva tridimensional como a mostrada na Figura 28-10. Neste caso, os espectros foram obtidos em intervalos sucessivos de cinco segundos. O aparecimento e o desaparecimento de cada um dos três esteróides no eluente é evidente.

Detectores de Absorbância no Infravermelho. Dois tipos de detectores de infravermelho são comercializados. O primeiro tem projeto similar ao instrumento mostrado na Figura 16-14, com varredura de comprimento de onda feita por três filtros de cunha semicirculares. A faixa desse instrumento é de 2,5 a 14,5 μm ou de 4.000 a 690 cm^{-1}.

O segundo, e muito mais sofisticado, está baseado em equipamentos com transformada de Fourier similares aos discutidos na Seção 16C-1. Vários fabricantes desses equipamentos oferecem acessórios que permitem seu uso como detectores de HPLC.

Celas detectoras de infravermelho têm construção semelhante às usadas com radiação ultravioleta, exceto que as janelas são feitas de cloreto de sódio ou de fluoreto de cálcio. Os comprimentos das celas variam de 0,2 a 1,0 mm e os volumes de 1,5 a 10 μL.

Os equipamentos de infravermelho mais simples podem ser operados em um ou mais comprimentos de onda. Alternativamente, os espectros dos picos podem ser varridos com interrupção de fluxo no momento da eluição. Os instrumentos com transformada de Fourier são usados de modo análogo ao instrumento com arranjo de diodo para medidas de absorbância no ultravioleta descritos na seção anterior.

Uma limitação importante no uso de detectores de infravermelho está na baixa transparência de muitos solventes úteis. Por exemplo, as bandas largas de absorção no infravermelho de água e alcoóis impedem o uso desse detector em muitas aplicações.

Detectores de Fluorescência

Os detectores de fluorescência para HPLC têm projetos similares aos fluorímetros e espectrofluorímetros que estão descritos na Seção 15B-2. Na maioria deles, a fluorescência é observada por um detector fotoelétrico posicionado perpendicularmente ao feixe de excitação. Os detectores mais simples empregam uma fonte de excitação de mercúrio e um ou mais filtros para isolar uma banda de emissão de radiação. Os equipamentos mais sofisticados possuem uma fonte de Xenônio e empregam um monocromador de rede para isolar a radiação fluorescente. É provável que, futuramente, detectores por fluorescência usarão fontes de *laser* sintonizáveis, o que levará a um aumento na sensibilidade e na seletividade.[9]

[8] Veja J. C. Miller, S. O. George, and B. G. Willis, *Science*, 1982, *218*, 241; S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 836A; *Diode Array Detection in HPLC*, L. Huber and S. A. George, Eds. New York: Marcel Dekker, 1993.

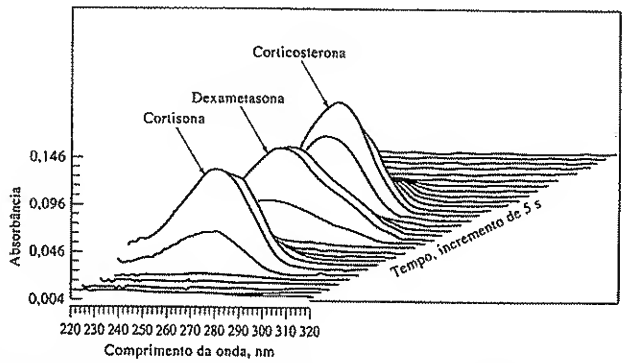


Figura 28-10 Espectros de absorção do eluente de uma mistura de três esteróides, feitos em intervalos de 5 segundos (*cortesia de Hewlett-Packard, Palo Alto, CA*)

Como destacado no Capítulo 15, uma vantagem inerente dos métodos de fluorescência é sua alta sensibilidade, tipicamente mais de uma ordem de magnitude maior do que a da maioria dos procedimentos de absorbância. Essa vantagem foi explorada na cromatografia líquida para a separação e determinação dos componentes de amostras que fluorescem. Como destacado na Seção 15C-2, compostos fluorescentes são encontrados freqüentemente na análise de materiais farmacêuticos, produtos naturais, amostras clínicas e produtos do petróleo. Muitas vezes, o número de espécies fluorescentes pode ser aumentado por tratamento preliminar com reagentes que formam derivados que fluorescem. Por exemplo, cloreto de dansila (5-dimetilamonionaftaleno-1-sulfonilcloro), que reage com aminas primárias e secundárias, aminoácidos e fenóis dando compostos fluorescentes, tem sido muito usado para a detecção de aminoácidos em proteínas hidrolisadas.

Detectores de Índice de Refração

A Figura 28-11 mostra esquematicamente um detector de índice de refração diferencial, no qual o solvente passa através de uma metade da cela no seu caminho para a coluna. O eluído então flui através de outra câmara. Os dois compartimentos são separados por uma placa de vidro montada em um ângulo tal que a curvatura do feixe incidente ocorre se as duas soluções tiverem índices de refração diferentes. O deslocamento resultante do feixe com relação à superfície fotossensível de um detector causa uma variação no sinal de saída, que é amplificada e registrada, fornecendo um cromatograma.

Os detectores de índice de refração têm uma vantagem significativa por responderem a quase todos os solutos. Isto é, são detectores genéricos, análogos aos detectores de condutividade térmica e de chama da cromatografia gasosa. Além disso, são confiáveis e não são afetados pela vazão. Entretanto, são altamente sensíveis à temperatura e devem ser mantidos a uma temperatura constante, dentro de um intervalo de alguns milésimos de grau Celsius. Além disso, não são tão sensíveis quanto a maioria dos outros tipos de detectores.

[9] Veja R. B. Green, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 20A; E. S. Yeung and M. J. Sepaniak, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 1465A.

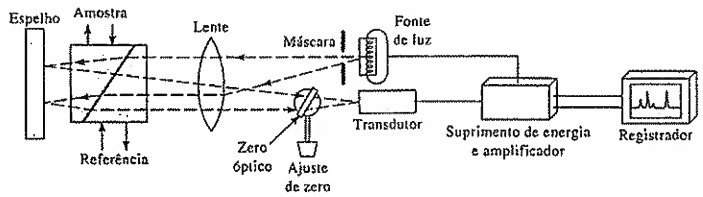


Figura 28-11 Representação esquemática de um detector de índice de refração diferencial (*cortesia da Waters Associates, Inc., Milford, MA 01757*)

Detector de Espalhamento de Luz por Evaporação

Recentemente, tornou-se disponível no mercado um novo tipo de detector genérico para HPLC, o *detector de espalhamento de luz por evaporação* – DELE (em inglês, ELSD – *evaporative light scattering detector*). Neste detector, o efluente da coluna passa por um nebulizador no qual é convertido em uma névoa fina por um fluxo de nitrogênio ou ar. As gotículas são então conduzidas através de um tubo com temperatura controlada no qual ocorre a evaporação da fase móvel, levando à formação de finas partículas do analito. A nuvem de partículas de analito passa então através de um feixe de *laser*. A radiação espalhada é detectada perpendicularmente ao fluxo por um fotodiodo de silício.

A principal vantagem desse tipo de detector é que sua resposta é aproximadamente a mesma para todos os solutos não-voláteis. Além disso, é significativamente mais sensível do que o detector de índice de refração, com limites de detecção começando em 5 ng/25 μL.

Detectores Eletroquímicos[10]

Detectores eletroquímicos de vários tipos estão atualmente disponíveis, de vários fabricantes.[11] Esses dispositivos baseiam-se em amperometria, polarografia, coulometria e condutometria. Os três primeiros destes métodos são abordados nos Capítulos 24 e 25.

Embora os procedimentos eletroanalíticos ainda não tenham sido tão explorados como os detectores ópticos, eles parecem oferecer vantagens, em muitos casos, de alta sensibilidade, simplicidade, conveniência e ampla aplicabilidade. Esta última propriedade está ilustrada na Figura 28-12 que apresenta um quadro dos intervalos de potenciais nos quais

[10] Para revisões breves sobre detectores eletroquímicos, veja P. T. Kissinger, *J. Chem. Educ.*, 1983, *60*, 308; R. D. Rocklin, A. Henshall, and R. B. Rubin, *Amer. Lab.*, 1990 (3), 34; G. Horvai and E. Pungor, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, *1989*, *21*(1), 1; G. Horvai and E. Pungor, *Chromatography, 1987*, 2 (3), 15; D. C. Johnson, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 589A.

[11] Para uma descrição de nove detectores eletroquímicos disponíveis no mercado, veja M. Warner, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 601A.

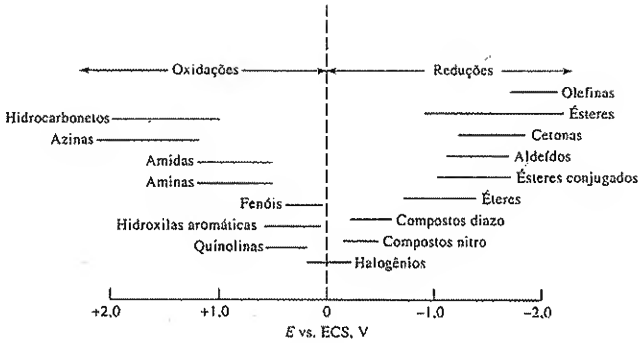


Figura 28-12 Grupos funcionais orgânicos potencialmente detectáveis por medidas amperométricas. As linhas horizontais mostram o intervalo de potenciais de oxidação ou redução no qual os compostos contendo o grupo funcional indicado são eletroativos.

ocorre a oxidação ou a redução de 16 grupos funcionais orgânicos. Em princípio, então, espécies contendo quaisquer um desses grupos poderiam ser detectadas por procedimentos amperométricos, polarográficos ou coulométricos. Assim, a detecção eletroquímica aparentemente teria potencial para atender à necessidade da HPLC que resiste por longo tempo, a saber, ser um detector sensível, geral ou universal.[12]

Várias celas de detectores eletroquímicos/HPLC foram descritas na literatura e várias são produzidas comercialmente. A Figura 28-13 é um exemplo de uma cela de fluxo de camada delgada simples para detecção amperométrica. Neste caso, a superfície do eletrodo é parte de uma parede do canal formado pela colocação de uma tira de Teflon de 50 μm entre dois blocos de plástico Kel-F*. O eletrodo indicador é de platina, ouro, carbono vítreo ou pasta de carbono. Um eletrodo de referência, e geralmente também um contra-eletrodo, são localizados corrente abaixo, após o bloco do eletrodo indicador. O volume da cela é de 1 a 5 μL. Uma modificação útil desta cela, disponível no mercado, inclui dois eletrodos de trabalho que podem operar em série ou em paralelo.[13] A primeira configuração, na qual o eluente flui primeiramente sobre um eletrodo e depois sobre o segundo, requer que o analito sofra uma oxidação (ou redução) reversível no primeiro eletrodo. O segundo eletrodo opera, então, como um cátodo (ou um ânodo) para determinar o produto de oxidação (ou de redução). Esse arranjo aumenta a seletividade do sistema de detecção. Uma aplicação interessante desse sistema é a detecção e a determinação dos componentes de misturas contendo tióis e dissulfetos. Neste caso, o primeiro eletrodo de mercúrio reduz os dissulfetos a −1,0 V. Isto é,

$$RSSR + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2RSH$$

Um eletrodo de mercúrio posterior é, então, oxidado na presença de tióis da amostra original e também dos que foram formados no primeiro eletrodo. Isto é,

$$2RSH + Hg(l) \rightarrow Hg(SR)_2(s) + 2H^+ + 2e^-$$

Na configuração em paralelo, os dois eletrodos estão posicionados, de modo que o eixo entre eles é de 90 graus em relação à corrente. Os dois eletrodos podem ser operados em potenciais diferentes (em relação ao eletrodo de referência), o que costuma dar uma indicação de pureza de pico.

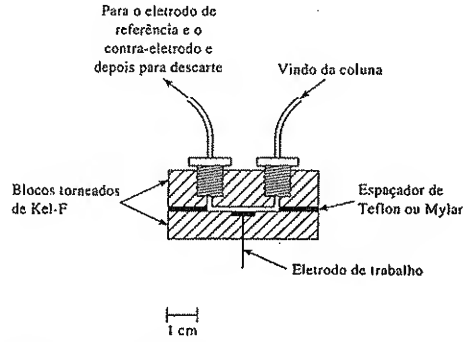


Figura 28-13 Cela para detector amperométrico de camada delgada para HPLC.

[12] Para uma descrição recente do uso de detecção voltamétrica de uma variedade de grupos funcionais orgânicos com microeletrodos de platina e ouro, veja D. C. Johnson and W. R. LaCourse, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 589A.

[13] D. A. Roston, R. E. Shoup, and P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1417A.

*N. de T. Kel-F é o plástico politrifluoro cloroetileno.

Alternativamente, um eletrodo pode ser operado como cátodo e o outro como ânodo, tornando possível a detecção simultânea de oxidantes e redutores.

Detectores polarográficos também foram descritos na literatura. Por exemplo, um acessório disponível para eletrodo gotejante controlado mecanicamente está mostrado na Figura 25-3d. Esse dispositivo dirige o fluxo do eluente ao redor do gotejador de mercúrio.[14] O potencial do eletrodo é então mantido a um nível adequado durante a eluição. Curvas de corrente *versus* tempo fornecem padrões de eluição para espécies que são reduzidas no potencial escolhido.

Detectores condutimétricos e coulométricos[15] de vários fabricantes também estão disponíveis no mercado. Os primeiros são discutidos na Seção 28F-3.

Detectores de Espectrometria de Massa

Um problema fundamental no acoplamento de cromatografia líquida com espectrometria de massa é o enorme descompasso entre os volumes relativamente grandes de solventes da primeira e os requisitos de vácuo da segunda. Várias interfaces foram desenvolvidas para resolver esse problema.[16] Em uma, disponível no mercado, o eluente da coluna é dividido, e apenas uma pequena fração é introduzida diretamente no espectrômetro de massa. Sistemas de introdução direta de líquido parecem promissores quando usados em conjunção com colunas de microdiâmentro, que tipicamente trabalham com vazões de 10 a 50 μL/min. Em um segundo tipo de interface, que também é vendida comercialmente, o efluente é depositado sobre uma correia contínua ou sobre um fio que se move e transporta o solvente e o analito para uma câmara aquecida para remoção do primeiro por volatização. Após a evaporação do solvente, os resíduos do analito sobre a correia ou sobre o fio passam pela área da fonte de íons, na qual ocorre a desorção-ionização.

Uma interface nova e promissora, atualmente no mercado, é a chamada *termospray*[17] – ou seja, é um termonebulizador que atua como uma interface, permitindo a introdução direta do efluente total da coluna em vazões tão altas como 2 mL/min. Com essa interface, o líquido é vaporizado à medida que ele passa através de um tubo capilar aquecido, de aço inoxidável, para formar um jato de aerossol de moléculas do solvente e do analito. Na nuvem formada, o analito é ionizado através de um mecanismo de troca de carga com um sal, como acetato de amônio, que é incorporado ao eluente. Assim, o termonebulizador não é apenas uma interface mas também uma fonte de ionização. Os espectros resultantes são geralmente simples e fornecem dados de peso molecular porém eles não apresentam os detalhes que fazem os espectros por impacto de elétron tão úteis para fins de identificação. E ainda mais, o termonebulizador é aplicável somente a moléculas polares de analito e a fases móveis polares que dissolvem um sal como acetato de amônio. Com essas limitações, o termonebulizador fornece espectros para um amplo intervalo de compostos termicamente estáveis e não-voláteis como peptídeos e nucleotídeos. Foram relatados limites de detecção baixos como 1 a 10 picogramas.

Recentemente, foi introduzida no mercado uma nova interface que possibilitou a obtenção de espectros por ionização química ou por impacto de elétrons. Neste dispositivo, a nebulização térmica e a dessolvatação ocorrem simultaneamente para produzir uma mistura de moléculas de soluto particulado e de moléculas da fase móvel gasosa. Este aerossol é acelerado através de um esguicho para a região de vácuo onde as moléculas da fase móvel são bombeadas para fora. Neste caso, a separação é feita por um separador por momento similar ao mostrado na Figura 27-14. As moléculas do analito particulado são então ionizadas por um feixe de elétrons ou quimicamente.[18]

Controle por computador e armazenamento de dados são geralmente usados com detectores de espectrometria de massa. Pode-se obter tanto os cromatogramas em tempo real ou reconstruídos por computador e os espectros dos picos eluídos. Atualmente, os equipamentos para HPLC/MS ainda não estão completamente desenvolvidos como os equipamentos para GC/MS. No entanto, essa situação deve mudar nos próximos anos.[19]

28D CROMATOGRAFIA DE PARTIÇÃO

A cromatografia de partição tornou-se a mais amplamente usada para todos os quatro tipos de procedimentos de cromatografia líquida. No passado, a maioria das aplicações se prendia a compostos não-iônicos, polares, de massa molecular baixa a moderadamente baixa (geralmente < 3.000). Recentemente, entretanto, foram desenvolvidos métodos (derivação e de formação de par iônico) que ampliaram a separação por partição para compostos iônicos.

A cromatografia de partição pode ser subdividida em cromatografia *líquido-líquido* e *de fase ligada*. A diferença nessas técnicas está no método como a fase estacionária é mantida nas partículas de suporte do empacotamento. No caso da cromatografia líquido-líquido, uma fase líquida estacionária é retida na superfície da coluna empacotada por adsorção física. Já para a cromatografia de fase ligada, a fa-

[14] Para detalhes, veja S. K. Vohra, *Amer. Lab.*, 1981, *13*(5), 66.

[15] Para uma descrição de detectores coulométricos em série e em paralelo, veja R. W. Andrews *et al.*, *Amer. Lab.*, 1982, *14*(10), 140.

[16] Veja A. L. Yergey, C. G. Edmonds, I. A. S. Lewis, and M. L. Vestal, *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Techniques and Applications*. New York: Plenum Press, 1990; *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Applications in Agricultural, Pharmaceutical, and Environmental Chemistry*. M. A. Brown, Ed. Washington, DC: American Chemical Society, 1990; T. R. Covey, E. D. Lee, A. P. Bruins, and J. D. Henion, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 1451A; M. L. Vestal, *Science*, 1984, *226*, 275. Veja também *Spectra*, 1983, *9*(1). Todo este número desta publicação da Finnigan MAT é dedicado a interfaces CL/EM.

[17] M. L. Vestal, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 750, 1741.

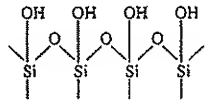
[18] Veja R. C. Willoughby and R. F. Browner, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 2626.

[19] Veja S. Borman, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 769A.

se estacionária é quimicamente ligada à superfície do suporte. Inicialmente a cromatografia de partição era exclusivamente do tipo líquido-líquido. Atualmente, entretanto, o método de fase ligada tem predominado devido a algumas desvantagens dos sistemas líquido-líquido. Uma dessas desvantagens é a perda de fase estacionária por dissolução na fase móvel, o que requer recobrimento periódico das partículas do suporte. Além disso, os problemas de solubilidade da fase estacionária impedem o uso de fases estacionárias líquidas para eluição com gradiente. Nossas discussões serão voltadas exclusivamente para a cromatografia de partição de fase ligada.[20]

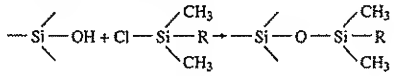
28D-1 Colunas para Cromatografia de Fase Ligada

Os suportes para a maioria dos empacotamentos de fase ligada para cromatografia de partição são preparados com sílica rígida ou com composições à base de sílica. Esses sólidos são formados de partículas uniformes, porosas, mantidas mecanicamente juntas, geralmente com diâmetros da ordem de 3,5 ou 10 μm. A superfície da sílica completamente hidrolisada (por aquecimento com HCl 0,1 M por um dia ou dois) é constituída de grupos silanóis quimicamente reativos. Isto é,



Superfícies típicas de sílica contêm 8 μmol/m^2 de grupos OH.

Os recobrimentos mais usados de fase ligada são siloxanos formados por reação da superfície hidrolisada com um organoclorossilano. Por exemplo,



onde R é um grupo alquil ou um alquil-substituído.

A cobertura superficial por silanização está limitada a 4 μmol/m^2 ou menos devido a efeitos estéricos. Os grupos SiOH que não reagem, infelizmente, causam polarização indesejável na superfície, que pode levar à formação de caudas nos picos cromatográficos, particularmente com solutos básicos. Para minimizar esse efeito, os siloxanos são *encapados*, por reação com trimetilcloro-silano que, devido ao seu tamanho menor, pode ligar-se a muitos grupos silanóis que não reagiram.

[20] Para um relato sobre mecanismo de retenção de cromatografia de fase ligada, veja J. G. Dorsey and W. T. Cooper, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 857A.

Empacotamentos para Fase Normal e Fase Reversa

Dois tipos de cromatografia de partição podem ser distinguidos com base nas polaridades relativas das fases estacionária e móvel. Os trabalhos iniciais em cromatografia líquida estavam baseados em fases estacionárias altamente polares, como água ou trietilenoglicol, suportados em partículas de sílica ou alumina. Um solvente relativamente não-polar, como hexano ou éter-isopropílico, serve então como fase móvel. Por razões históricas, atualmente denomina-se esse tipo de cromatografia como *cromatografia de fase normal*. Na *cromatografia de fase reversa*, a fase estacionária é não-polar, geralmente um hidrocarboneto, e a fase móvel é relativamente polar (como água, metanol ou acetonitrila).[21] Em cromatografia de fase normal, o componente *menos* polar é eluído primeiro por ser o mais solúvel na fase móvel. O *aumento* de polaridade da fase móvel tem o efeito de *diminuir* o tempo de eluição. Ao contrário, no método de fase reversa, o componente *mais* polar aparece primeiro e o *aumento* da polaridade da fase móvel *aumenta* o tempo de eluição. Essas relações estão ilustradas na Figura 28-14.

Os empacotamentos para fase ligada são classificados como sendo de fase reversa quando a cobertura ligada tem caráter não-polar, e como de fase normal quando o recobrimento contém grupos funcionais polares. Talvez três quartos de toda a cromatografia líquida de alta eficiência esteja atualmente sendo feita em colunas com empacotamentos de fase reversa. Mais comumente, o grupo R do siloxano nesses recobrimentos é uma cadeia C_8 (*n*-octil) ou uma cadeia C_{18} (*n*-octildecil). Com essas preparações, os grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa são alinhados paralelamente um ao outro e perpendicularmente à superfície da partícula, gerando uma estrutura reticular. Atualmente, não está inteiramente claro o mecanismo pelo qual essas superfícies retêm moléculas de soluto. Alguns cientistas acreditam que, para as moléculas do soluto, a rede se comporta como um meio de hidrocarboneto líquido de natureza similar a uma fase estacionária líquido-líquido comum. Outros preferem ver a cobertura reticulada como uma superfície modificada na qual ocorre adsorção física. As moléculas da fase móvel competem então com as moléculas do analito por uma posição na superfície orgânica. Independentemente do mecanismo detalhado de retenção, um recobrimento ligado pode ser tratado como um líquido convencional, retido fisicamente.

A Figura 28-15 ilustra o efeito do comprimento da cadeia do grupo alquil em relação à sua eficiência. Como esperado, cadeias mais longas produzem fases estacionárias que são mais retentivas. Além disso, cadeias mais longas permitem o uso de amostras maiores. Por exemplo, o tamanho máximo de amostra para a fase estacionária C_{18} é grosseiramente o dobro que para uma preparação C_4 em condições similares.

[21] Para uma monografia sobre cromatografia de fase reversa, veja A. M. Krstulovic and P. R. Brown, *Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1982.

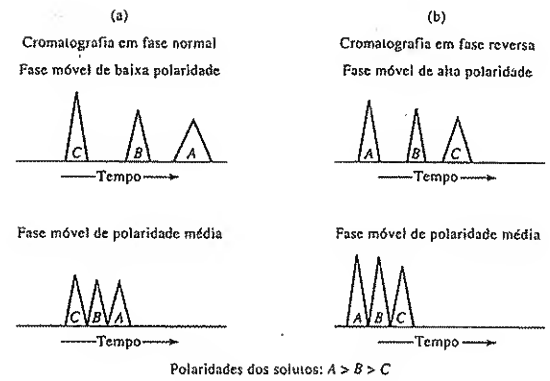


Figura 28-14 A relação entre polaridade e tempos de eluição para cromatografia em fase normal e reversa.

Na maioria das aplicações de cromatografia em fase reversa, a eluição é feita com fase móvel altamente polar, como uma solução aquosa contendo várias concentrações de solventes, como metanol, acetonitrila ou tetraidrofurano. Deste modo, deve-se tomar cuidado para evitar valores de pH maiores do que 7,5 porque ocorre a hidrólise dos siloxanos, o que leva à degradação ou destruição da fase estacionária.

Para empacotamentos comerciais de fase normal ligada, o R na estrutura do siloxano é um grupo funcional polar, como ciano (—C_2H_4CN), diol (—$C_3H_6OCH_2CHOHCH_2OH$), amina (—$C_3H_6NH_2$) e dimetilamina ($C_3H_6N(CH_3)_2$). As polaridades dessas fases estacionárias variam em um intervalo considerável com o tipo ciano entre os menos polares e os grupos amina entre os mais polares. Empacotamentos com diol têm polaridade intermediária. Com empacotamentos de fase normal, a eluição é feita com solventes relativamente não-polares, como éter etílico, clorofórmio e *n*-hexano.

28D-2 Desenvolvimento de Métodos em Cromatografia de Partição

O desenvolvimento de métodos tende a ser mais complexo em cromatografia líquida do que em cromatografia de fase gasosa porque, na fase móvel líquida, os componentes da amostra interagem com *ambas* as fases, a estacionária e a móvel. Ao contrário, em cromatografia gasosa, a fase móvel comporta-se como um gás ideal e não contribui para o processo de separação. Serve simplesmente para carregar os componentes da amostra através da fase estacionária. Isto é,

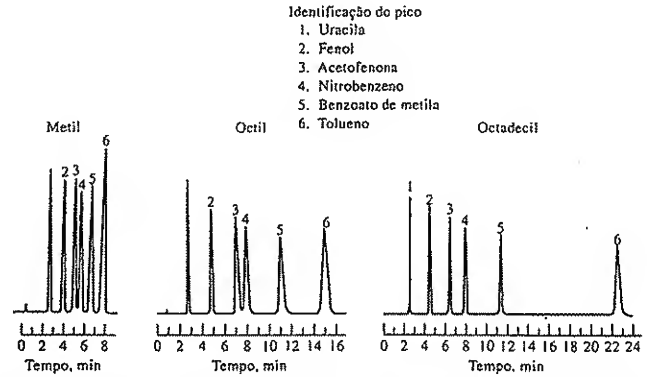


Figura 28-15 Efeito do comprimento da cadeia sobre a eficiência de colunas de siloxanos de fase reversa com partículas de 5 μm. Fase móvel: 50/50 metanol/água. Velocidade de fluxo: 1,0 mL/min.

em cromatografia gasosa, as separações não são afetadas de modo significativo caso a fase móvel seja hélio, nitrogênio ou hidrogênio. Em contraste marcante, o sucesso da separação da cromatografia de partição depende criticamente da fase móvel ser, digamos, acetonitrila, hexano ou dioxano.

Seleção de Coluna em Separações por Cromatografia de Partição

Uma cromatografia bem-sucedida, com fase móvel interativa, requer um equilíbrio adequado de forças intermoleculares entre os *três* participantes ativos no processo de separação – o soluto, a fase móvel e a fase estacionária. Essas forças intermoleculares são descritas qualitativamente em termos da polaridade relativa de cada um dos três reagentes. As polaridades, em ordem crescente, de vários grupos funcionais de analitos, são: hidrocarbonetos < éteres < ésteres < cetonas < aldeídos < amidas < aminas < alcoóis. A água é mais polar que os compostos contendo quaisquer dos grupos funcionais precedentes.

Com freqüência, na escolha de uma coluna para separação por cromatografia de partição, a polaridade da fase estacionária é combinada aproximadamente com a do analito. A fase móvel, de polaridade consideravelmente diferente, é usada então para eluição. Esse procedimento geralmente tem mais sucesso do que outro em que as polaridades do soluto e da fase móvel sejam próximas mas diferentes da polaridade da fase estacionária. Neste caso, a fase estacionária não pode, com freqüência, competir com sucesso pelos componentes da amostra. Os tempos de retenção tornam-se então curtos demais para aplicações práticas. No outro extremo, está a situação na qual as polaridades do soluto e da fase estacionária são muito parecidas e totalmente diferentes da polaridade da fase móvel. Neste caso, os tempos de retenção tornam-se excepcionalmente longos.

Em resumo, então, as polaridades do soluto, da fase móvel e da fase estacionária devem ser cuidadosamente combinadas se pretendemos obter boas separações cromatográficas por partição, em tempos razoáveis. Infelizmente, teorias sobre interações de fases móvel e estacionária com um dado conjunto de componentes de amostra são imperfeitas e, na melhor das hipóteses, um cientista pode apenas estreitar a escolha de fase estacionária a um tipo geral. Feita a escolha, o cientista deve então realizar uma série de experimentos de tentativa-e-erro, nos quais os cromatogramas são obtidos com várias fases móveis até que uma separação satisfatória seja obtida. Se for demonstrado que a resolução de todos os componentes de uma mistura não é possível, deve-se escolher então um novo tipo de coluna.

Seleção de Fase Móvel em Cromatografia de Partição[22]

Na Seção 26D-4, foram descritos três métodos para otimizar a resolução de uma coluna cromatográfica. Cada um deles está baseado na variação de um de três parâmetros (N, k' e α) contidos na Equação 26-21. Em cromatografia líquida, o fator de retenção k' é experimentalmente o mais facilmente manipulável dos três devido à forte dependência desta constante com a composição da fase móvel. Como observado inicialmente, para eficiência ótima, k' deve estar em um intervalo ideal entre 2 e 5. Para misturas complexas, entretanto, esse intervalo deve ser expandido para, talvez, 0,5 a 20 para que haja tempo de aparecerem os picos de todos os componentes.

Algumas vezes, apenas o ajuste de k' não é suficiente para produzir picos individuais sem superposição. A variação nos fatores de separação α deve ser então reavaliada. Novamente aqui, o modo mais simples de fazer mudanças em α é alterando a composição da fase móvel, cuidando, entretanto, que k' se mantenha em um intervalo razoável. Alternativamente, α pode ser alterado escolhendo-se um empacotamento de coluna diferente.

Efeito da Força do Solvente Sobre os Fatores de Retenção

Solventes que interagem fortemente com solutos são geralmente chamados solventes "fortes" ou solventes polares. Vários índices foram definidos para descrever quantitativamente a polaridade dos solventes. O mais útil deles para a cromatografia de partição parece ser o *índice de polaridade* P', desenvolvido por Snyder.[23] Este parâmetro baseia-se em medidas de solubilidade da substância em questão em três solventes: dioxano (pequeno dipolo aceptor de prótons), nitrometano (alto dipolo, aceptor de prótons) e álcool etílico (alto dipolo, doador de prótons). O índice de polaridade é uma medida numérica da polaridade relativa de vários solventes. A Tabela 28-2 lista os índices de polaridade (e outras propriedades) de vários solventes que são empregados na cromatografia de partição. Observe que os índices de polaridade variam de 10,2 para a água, que é muito polar, a –2 para fluoralcanos, muito não-polares. Qualquer índice de polaridade desejado entre esses limites pode ser obtido por mistura de dois solvente apropriados. Assim, o índice de polaridade P'_{AB} de uma mistura de solventes A e B é dado por

$$P'_{AB} = \phi_A P'_A + \phi_B P'_B \qquad (28\text{-}2)$$

onde P'_A e P'_B são os índices de polaridade dos dois solventes e ϕ_A e ϕ_B são as frações em volume de cada um.

Na Seção 26D-4, foi destacado que o modo mais fácil de melhorar a resolução cromatográfica de duas espécies é manipulando o fator de retenção k' que pode variar em função do índice de polaridade do solvente. Neste caso, o ajuste de P' é feito facilmente com o uso de fases móveis que consistam de mistura de dois solventes. Tipicamente, uma mudança de 2 unidades em P' resulta (muito grosseiramente) em mudança da ordem de 10 em k'. Isto é, para separação de fase normal

$$\frac{k'_2}{k'_1} = 10^{(P'_2 - P'_1)/2} \qquad (28\text{-}3)$$

onde k'_1 e k'_2 são os valores inicial e final de k' para um soluto e P'_1 e P'_2 são os valores correspondentes para P'. Para coluna de fase reversa,

$$\frac{k'_2}{k'_1} = 10^{(P'_2 - P'_1)/2} \qquad (28\text{-}4)$$

Deve-se enfatizar que estas equações se aplicam apenas de modo aproximado. Entretanto, como mostrado no Exemplo 28-1, elas podem ser úteis.

EXEMPLO 28-1

Em uma coluna de fase reversa, verificou-se que um soluto tem tempo de retenção de 31,3 min, enquanto que uma espécie não-retida requer 0,48 min para eluição quando a fase móvel era constituída de 30% (em volume) de metanol e 70% de água. Calcule (a) k' e (b) a composição metanol/água que traria k' para um valor em torno de 5.

(a) A aplicação da Equação 26-8 produz

$$k' = (31{,}3 - 0{,}48)/0{,}48 = 64$$

(b) Para obter P' para a fase móvel, substituímos os índices de polaridade para metanol e água da Tabela 28-2 na Equação 28-2 para obter

$$P' = 0{,}30 \times 5{,}1 + 0{,}70 \times 10{,}2 = 8{,}7$$

A substituição deste resultado na Equação 28-4 resulta

$$\frac{5}{64} = 10^{(P'_2 - 8{,}7)/2}$$

Tomando o log de ambos os lados desta equação:

$$-1{,}11 = \frac{P'_2 - 8{,}7}{2} = 0{,}5P'_2 - 4{,}35$$

$$P'_2 = 6{,}5$$

Sendo x a fração em volume de metanol na nova mistura de solventes e substituindo novamente na Equação 28-2, encontramos

$$6{,}5 = x \times 5{,}1 + (1 - x)10{,}2$$

$$x = 0{,}73 \text{ ou } 73\%$$

Assim, uma mistura 73% de metanol/27% de água dá o valor desejado de k'.

Freqüentemente, em separações em fase reversa, emprega-se uma mistura de solventes de água e um solvente

[22] Para uma excelente monografia que trata dos métodos sistemáticos para seleção de combinações de fases estacionária e móvel para a realização de vários tipos de separações, veja L. R. Snyder, J. L. Glajch, and J. J. Kirkland, *Practical HPLC Method Development*. New York: Wiley, 1988.

[23] L. R. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.*, 1978, *16*, 223.

TABELA 28-2 Propriedades de Fases Móveis Comuns em Cromatografia

Solvente	Índice de Refração[a]	Viscosidade, cP[b]	Ponto de Ebulição, °C	Índice de Polaridade, P'	Força do Eluente, ϵ^0
Fluoroalcanos[d]	1,27-1,29	0,4-2,6	50-174	< –2	–0,25
Ciclohexano	1,423	0,90	81	0,04	–0,2
n-Hexano	1,372	0,30	69	0,1	0,01
1-Clorobutano	1,400	0,42	78	1,0	0,26
Tetracloreto de carbono	1,457	0,90	77	1,6	0,18
Éter *i*-propílico	1,365	0,38	68	2,4	0,28
Tolueno	1,494	0,55	110	2,4	0,29
Éter dietílico	1,350	0,24	35	2,8	0,38
Tetraidrofurano	1,405	0,46	66	4,0	0,57
Clorofórmio	1,443	0,53	61	4,1	0,40
Etanol	1,359	1,08	78	4,3	0,88
Acetato de etila	1,370	0,43	77	4,4	0,58
Dioxano	1,420	1,2	101	4,8	0,56
Metanol	1,326	0,54	65	5,1	0,95
Acetonitrila	1,341	0,34	82	5,8	0,65
Nitrometano	1,380	0,61	101	6,0	0,64
Etileno glicol	1,431	16,5	182	6,9	1,11
Água	1,333	0,89	100	10,2	Grande

[a] A 25°C.
[b] O centipoise é uma unidade comum de viscosidade; em unidades de SI, 1 cP = 1 mN · s · m^{-2}.
[c] Sobre Al_2O_3. A multiplicação por 0,8 dá ϵ^0 sobre SiO_2.
[d] Propriedades dependem da massa molecular. Intervalo de dados.

orgânico polar. O fator de retenção é, então, manipulado variando-se a concentração de água como mostrado no Exemplo 28-1. O efeito dessas manipulações está mostrado nos cromatogramas das Figuras 28-16a e 28-16b nos quais a amostra era uma mistura de seis esteróides. Com uma mistura constituída de 41% de acetonitrila/59% de água, k' tem valor de 5 e todos os analitos são eluídos em tempo tão curto (≈ 2 min) que a separação fica bastante incompleta. Aumentando a porcentagem de água para 70, a eluição ocorre em cerca de 7 min, o que dobrou o valor de k'. Assim, o tempo de eluição é suficiente para se obter separação, mas os valores de alfa para os compostos 1 e 3 não são grandes o suficiente para resolvê-los.

Efeito da Fase Móvel Sobre as Seletividades. Em muitos casos, o ajuste de k' a um nível adequado é tudo que é preciso para uma separação satisfatória. Entretanto, quando duas bandas ainda se superpõem, como na Figura 28-16, o fator de separação α para as duas espécies deve tornar-se maior. Essa mudança pode ser feita de modo mais conveniente mudando a natureza química da fase móvel enquanto o valor predeterminado de k' *é mantido mais ou menos o mesmo.*

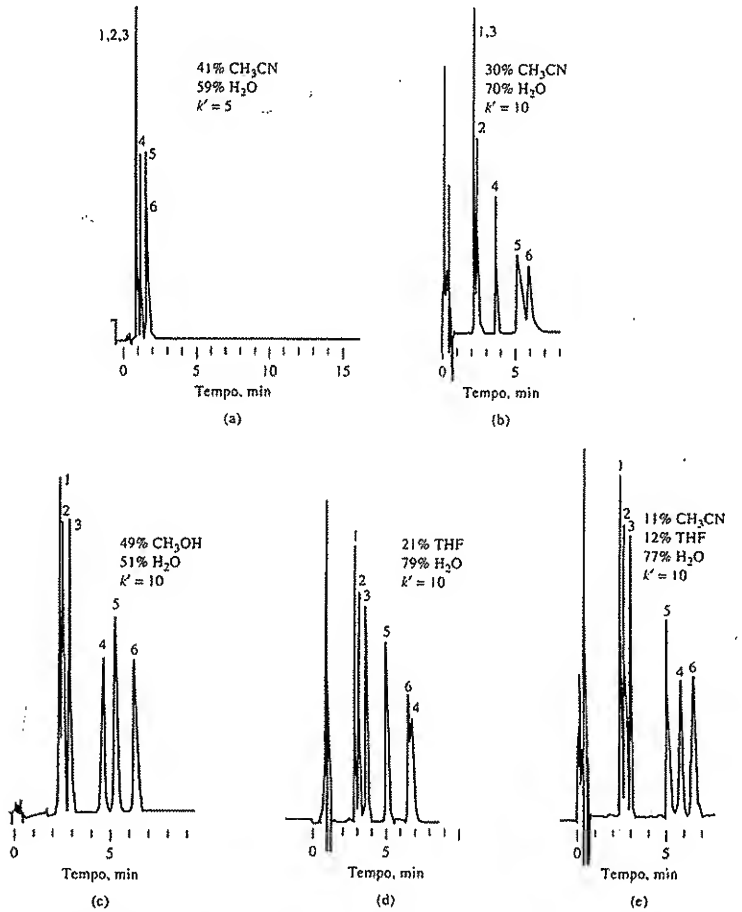


Figura 28-16 Abordagem sistemática para a separação de seis esteróides. O uso de água para ajuste do parâmetro k' é mostrado em (a) e (b). Os efeitos da variação de α com k' constante estão mostrados em (b), (c), (d) e (e). Coluna empacotada C_8 de fase reversa ligada: 0,4 × 150 mm com partículas de 5 μm. Temperatura: 50°C. Vazão: 3,0 cm³/min. Detector: UV 254 nm. THF = tetraidrofurano. CH_3CN = acetonitrila. Compostos: (1) prednisona, (2) cortisona, (3) hidrocortisona, (4) dexametasona, (5) corticosterona; (6) cortoexolona (*cortesia da DuPont Instrument Systems, Wilmington, DE*)

Para cromatografia em fase reversa, um procedimento de otimização com quatro solventes foi desenvolvido para encontrar um sistema de solventes que, teoricamente, resolva uma dada mistura em um mínimo de tempo.[24] Neste caso, três solventes compatíveis são usados para ajuste dos valores de α. Estes incluem metanol, acetonitrila e tetraidrofurano. A água é usada para ajustar a força da mistura de modo adequado a produzir o valor ajustado de k'.

A Figura 28-16 ilustra a abordagem sistemática de quatro solventes para a realização de uma separação de seis esteróides por cromatografia em fase reversa. Os dois primeiros cromatogramas mostram os resultados dos experimentos iniciais para determinar o valor mínimo necessário de k'. Com k' igual a 10, existe espaço na escala de tempo para picos discretos. Neste caso, entretanto, o valor de α para os componentes 1 e 3 (e em menor extensão para 5 e 6) não é grande o suficiente para resolução satisfatória. Mais experimentos devem ser feitos com o objetivo de encontrar melhores valores de α. Em cada caso, a concentração de água foi ajustada a um nível que produziu $k' = 10$. Os resultados dos experimentos com metanol/água e tetraidrofurano/água estão mostrados nas Figuras 28-16c e 28-16d. Vários experimentos adicionais envolvendo a variação sistemática de pares de solventes orgânicos foram feitos (em cada caso, ajustando k' para 10 com água). Finalmente, a mistura mostrada na Figura 28-16e foi escolhida como a melhor fase móvel para a separação deste grupo particular de compostos.

Para operações de fase normal, um sistema similar de quatro solventes é usado no qual os solventes selecionados são éter etílico, cloreto de metileno e clorofórmio. O ajuste da força do solvente é feito então com *n*-hexano. Com esses três sistemas de quatro solventes, diz-se que a otimização é possível com um número mínimo de experimentos.

28D-3 Aplicações da Cromatografia de Partição

Fases estacionárias para o modo reverso, quando usadas em conjunção com solventes altamente polares (geralmente aquosos), aproximam-se do sistema universal ideal para cromatografia líquida. Devido à sua ampla aplicabilidade, conveniência e facilidade com que k' e α podem ser alterados por manipulação de fases móveis aquosas, essas fases estacionárias são freqüentemente aplicadas antes das demais para separações exploratórias com novos tipos de amostras.

A Tabela 28-3 lista uns poucos exemplos típicos dos inúmeros usos da cromatografia de partição em vários campos. Um quadro mais completo da ubiqüidade dessa técnica pode ser obtida consultando revisões recentes do *Analytical Chemistry*[25].

[24] Veja R. Lehrer, *Amer. Lab.*, 1981, *13*(10), 113; J. L. Glajch *et al.*, *J. Chromatogr. Sci.*, 1980, *199*, 57.

[25] J. G. Dorsey *et al.*, *Anal. Chem.*, 1996, *68*, 515R; 1994, *66*, 500R; 1992, *66*, 353A; 1990, *62*, 324R.

TABELA 28-3 Aplicações Típicas de Cromatografia de Partição

Campo	Misturas Típicas
Farmacêutico	Antibióticos, sedativos, esteróides, analgésicos
Bioquímico	Aminoácidos, proteínas, carboidratos, lipídios
Produtos alimentícios	Adoçantes artificiais, antioxidantes, aflatoxinas, aditivos
Produtos químicos	Aromáticos condensados, surfactantes, propelentes, corantes industriais
Poluentes	Pesticidas, herbicidas, fenóis, PCB
Química forense	Drogas tóxicas, venenos, álcool no sangue, narcóticos
Clínica médica	Ácidos de bílis, metabólitos de drogas, extratos de urina, estrógenos

A Figura 28-17 ilustra duas das milhares de aplicações de cromatografia de partição de fase ligada na análise de materiais industriais e de consumo.

Formação de derivados

Em alguns casos, é interessante converter os componentes de uma amostra a um derivado antes, ou, algumas vezes depois, da separação cromatográfica. Esse tratamento pode ser desejável (1) para reduzir a polaridade das espécies de modo que se possa usar a partição em vez da adsorção ou colunas de troca iônica, (2) para aumentar a resposta do detector e, portanto, a sensibilidade para todos os componentes da amostra e (3) para aumentar seletivamente a resposta do detector a certos componentes da amostra.

A Figura 28-18 ilustra o uso de derivados para reduzir a polaridade e aumentar a sensibilidade. A amostra era constituída por 30 aminoácidos de importância fisiológica. Até agora, essa separação seria feita em coluna de troca iônica com detecção fotométrica baseada em reação pós-coluna de aminoácidos com um reagente colorimétrico, como ninidrina. O cromatograma mostrado na Figura 28-18 foi obtido de modo automático, por formação de derivado *pré*-coluna com ortoftalaldeído. Os isoindóis substituídos[26] formados pela reação mostram intensa fluorescência em 425 nm, o que permite a detecção de até poucos picomols (10^{-12} mol). Além disso, a polaridade dos derivados é tal que a separação com coluna C_8 de fase reversa torna-se factível. As vantagens desse procedimento mais moderno são a maior velocidade e o menor tamanho de amostra.

[26] Para a estrutura desses compostos, veja S. S. Simons Jr. and D. F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, *98*, 7098.

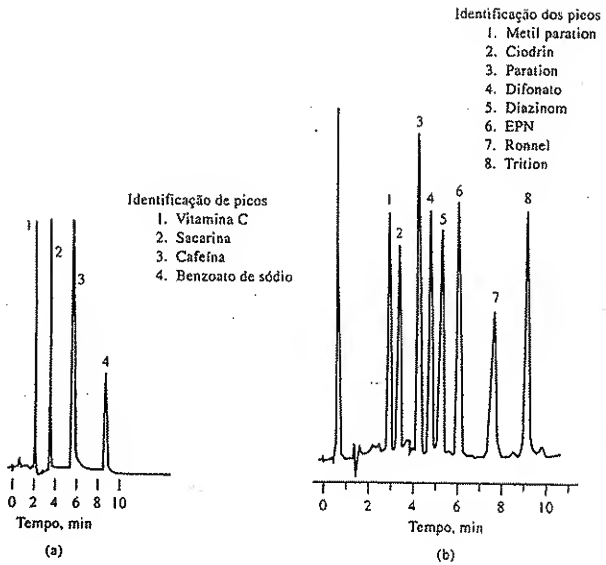


Figura 28-17 Aplicações típicas de cromatografia de fase ligada. (a) Aditivos de refrigerantes. Coluna: 4,6 × 250 mm empacotada fase ligada polar (nitrila). Solvente isocrático: 6% HOAC/94% H_2O. Vazão: 1,0 cm^3/min (*cortesia da DuPont Instrument Systems, Wilmington, DE*) (b) Inseticidas organofosforados. Coluna: 4,5 × 250 mm empacotada com partículas de C_8 de 5 μm, de fase ligada. Gradiente: 67% CH_3OH/33% H_2O a 80% CH_3OH/20% H_2O. Vazão: 2 mL/min (*cortesia da IBM Instruments Inc., Danbury, CT, EUA*). Ambos usaram detectores UV em 254 nm.

Cromatografia de Par Iônico[27]

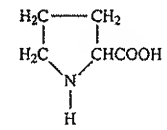
A *cromatografia de par iônico* (ou *de pareamento de íons*) é um tipo de cromatografia de partição em fase reversa que é usada para a separação e determinação de espécies iônicas. A fase móvel na cromatografia de par iônico consiste de um tampão aquoso contendo um solvente orgânico, como metanol ou acetonitrila, e um composto iônico contendo um *contra íon* de carga oposta à do analito. Um contra íon é um íon que se combina com o íon do analito para formar um *par iônico*, espécie neutra que é retida na coluna de fase reversa. Observe que a maioria dos contra íons listados na Tabela 28-4 contém grupos alquila para aumentar a retenção do par iônico resultante em fase estacionária não-polar. A eluição dos pares iônicos é então acompanhada com uma solução aquosa de metanol ou de outro solvente orgânico solúvel em água.

As aplicações de cromatografia de pares iônicos freqüentemente se superpõem com as de cromatografia de troca iônica discutidas na Seção 28F. Para a separação de pequenos íons orgânicos e inorgânicos, é preferível a troca iônica a menos que haja problema de seletividade. Um exemplo de onde o método de par iônico proporciona separações melhores é na análise de misturas dos íons nitrato e clorato. Para este par de solutos, a seletividade de uma fase estacionária para troca iônica é ruim, enquanto que a resolução pela formação de pares de íons é excelente. Com íons grandes, a resolução das separações por troca iônica com freqüência está no mesmo nível porque as resinas de troca iônica têm estrutura interna reticulada, o que diminui a velocidade do processo de transferência de massa com conseqüente perda de eficiência. Com surfactantes (tensoativos), a cromatografia de pares iônicos é o método de escolha, não somente devido ao tamanho dos íons envolvidos mas também porque essas espécies têm alta afinidade por trocadores de íons, o que dificulta a sua eluição.

Cromatografia Com Fases Estacionárias Quirais[28]

Em meados dos anos 1960, os químicos começaram a usar fases estacionárias quirais – FEQ (em inglês, CSP – *chiral stationary phases*) em cromatografia líquida e gasosa para separar isômeros opticamente ativos (enantiômeros). Essa técnica, útil em cromatografia gasosa, demostrou ser consideravelmente melhor adaptada à cromatografia líquida de alta eficiência em coluna e planar, porque as diferenças nas constantes de distribuição de diasteroisômeros tornam-se menores a temperaturas elevadas nas colunas de cromatografia gasosa. Além disso, as altas temperaturas nas colunas muitas vezes causam racemização da fase estacionária quiral.

Mais de uma dúzia de fases estacionárias estão atualmente disponíveis de vários fabricantes. Todas elas recobrem suportes de sílica gel. O próprio revestimento é geralmente um material polimérico ao qual um isômero opticamente ativo está ligado. Por exemplo, a forma *l* do aminoácido prolina



prolina

foi ligada a um copolímero com ligação cruzada de poliestireno-*p*-divinilbenzeno para resultar em uma fase estacionária opticamente ativa para a separação de misturas racêmicas de aminoácidos. Nesta aplicação, íons de cobre são introduzidos na solução de enantiômeros a serem separados. Como mostrado na Figura 28-19, um complexo ternário é formado entre a fase estacionária, os ânions de aminoácidos e os cátions de cobre. A constante de formação para este complexo difere para as formas *l* e *d* do aminoácido analito, possibilitando a sua separação.

[27] Veja *Ion Pair Chromatography*, M. T. W. Hearn, Ed. New York: Marcel Dekker, 1985.

[28] Para mais informações, veja D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 84A; W. J. Lough, *Chiral Liquid Chromatography*. Glascow: Blackie, 1989; M. Zief and L. H. Crane. New York: Marcel Dekker, 1988.

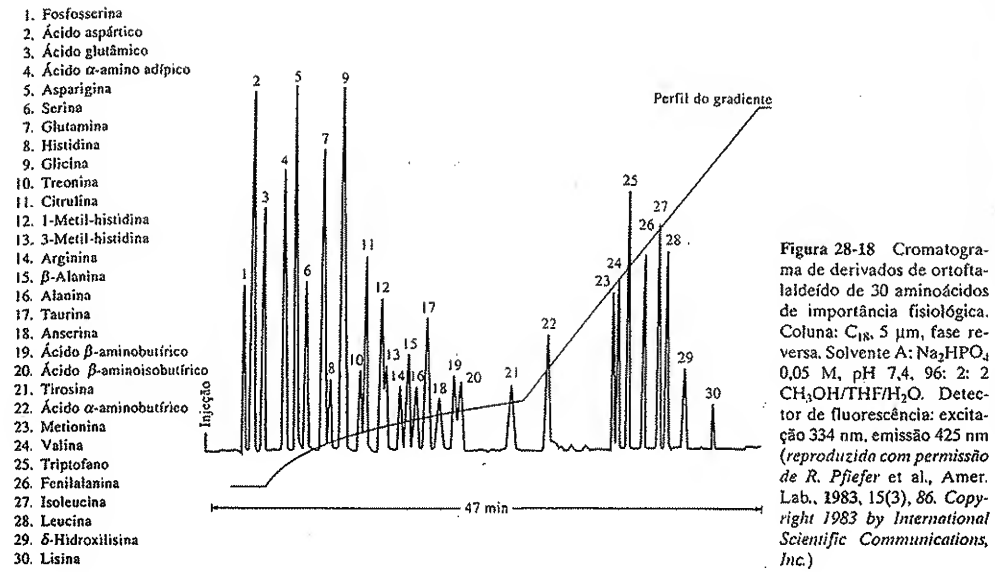


Figura 28-18 Cromatograma de derivados de ortoftalaldeído de 30 aminoácidos de importância fisiológica. Coluna: C_{18}, 5 μm, fase reversa. Solvente A: Na_2HPO_4 0,05 M, pH 7,4, 96: 2: 2 $CH_3OH/THF/H_2O$. Detector de fluorescência: excitação 334 nm, emissão 425 nm (*reproduzido com permissão de R. Pfiefer* et al., Amer. Lab., **1983**, 15(3), *86. Copyright 1983 by International Scientific Communications, Inc.*)

28E CROMATOGRAFIA DE ADSORÇÃO

Cromatografia de adsorção ou líquido-sólido é a forma clássica de cromatografia líquida introduzida inicialmente por

TABELA 28-4 Sistemas para Cromatogramas de Par Iônico em Fase Reversa

Amostra	Fase Móvel	Contra-Íon	Tipo de Fase Estacionária
Aminas	$HClO_4$ 0,1 M /H_2O/acetonitrila	ClO_4^-	FL[a]
	$H_2O/CH_3OH/H_2SO_4$	$C_{12}H_{25}SO_3^-$	FL
Ácidos carboxílicos	pH 7,4	$(C_4H_9)_4N^+$	FL
	pH 7,4	$(C_4H_9)_4N^+$	L[b]
Ácidos sulfônicos	H_2O/C_3H_7OH	$(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N^+$	FL
	pH 7,4	$(C_4H_9)_4N^+$	L[b]
	pH 3,8	Bis-(2-etil-hexil)fosfato	L[c]
Corantes	pH 2-4; H_2O/CH_3OH	$(C_4H_9)_4N^+$	FL

[a] Fase ligada.
[b] 1-Pentanol adsorvido.
[c] Ácido bis-(2-etil-hexil)fosfórico/$CHCl_3$ adsorvido.

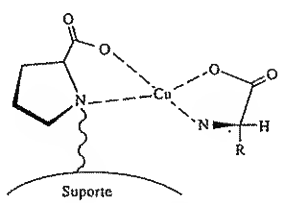


Figura 28-19 Esquema de um complexo ternário formado entre uma fase ligada de L-prolina, um analito que é um aminoácido e um íon de cobre(II) (*reproduzida com permissão de D. W. Armstrong,* Anal. Chem., *1987, 59,84A. Copyright 1981 American Chemical Society*)

Tswett no início do século 20. Mais recentemente, foi adaptada e tornou-se o mais importante membro dos métodos de HPLC.[29]

As únicas fases estacionárias usadas em HPLC líquido-sólido são sílica e alumina, sendo que a primeira é a preferida na maioria das aplicações, mas não em todas, devido à sua maior capacidade de amostra e maior diversidade de utilização. Com umas poucas exceções, as características de adsorção das duas substâncias são comparáveis uma à outra. Em ambas, a ordem dos tempos de retenção é olefinas < hidrocarbonetos aromáticos < haletos, sulfetos < éteres < compostos nitro < ésteres ≈ aldeídos ≈ cetonas < alcoóis ≈ aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos.[30]

28E-1 Seleção de Solventes para Cromatografia de Adsorção

Na cromatografia líquido-sólido, a única variável disponível para a otimização de k' e α é a composição da fase móvel (ao contrário da cromatografia de partição, na qual a fase estacionária da coluna tem pronunciado efeito sobre α). Felizmente, na cromatografia de adsorção, variações enormes na resolução e nos tempos de retenção acompanham variações no sistema de solvente e apenas raramente não se consegue encontrar uma fase móvel adequada.

A Força do Solvente

Verificou-se que o índice de polaridade P' descrito na Seção 28D-2 também pode servir como uma diretriz aproximada da força dos solventes em cromatografia de adsorção. Um índice muito melhor, entretanto, é a *força do eluente* ϵ^0, que é a energia de adsorção por unidade de área do solvente.[31] Esse parâmetro depende do adsorvente e os valores de ϵ^0 para a sílica são cerca de 0,8 dos valores correspondentes para a alumina. Os valores de ϵ^0 na última coluna da Tabela 28-2 são para a alumina. Observe que as diferenças de solvente para solvente em ϵ^0 são comparáveis às de P'.

Escolha de Sistemas de Solventes

Uma técnica útil para a escolha de um sistema de solvente para cromatografia de adsorção é similar à descrita para separações por partição. Isto é, são escolhidos dois solventes compatíveis, um dos quais é muito forte (ϵ^0 muito grande) e o outro é muito fraco. Um valor adequado de k' é então obtido por variação na relação entre os volumes dos dois. Verificou-se que um aumento no valor de ϵ^0 de 0,05 unidades usualmente diminui todos os valores de k' por um fator de 3 a 4. Assim, são possíveis variações enormes de k' e podem ser encontrados alguns sistemas binários envolvendo os solventes da Tabela 28-2 que fornecem tempos de retenção adequados para praticamente qualquer amostra. Infelizmente, ϵ^0 não varia linearmente com a relação entre os volumes, como é o caso de P' na cromatografia de partição. Assim, a determinação de uma mistura ótima é mais difícil. Foram desenvolvidos gráficos que relacionam ϵ^0 com a composição de várias misturas binárias de solventes comuns.[32]

Quando ocorre superposição dos picos, a troca de um solvente forte por outro que mantenha k' mais ou menos constante mudará os valores de α e geralmente proporcionará a resolução desejada. Essa abordagem de tentativa-e-erro é tediosa e muitas vezes sem sucesso. Foram desenvolvidos métodos para sistematizar e encurtar a procura.[33] Um deles é fazer uma busca preliminar através de cromatografia em camada delgada, uma versão de cromatografia de adsorção em leito aberto (veja Seção 28H-3).

28E-2 Aplicações da Cromatografia de Adsorção

A Figura 28-1 mostra que a cromatografia de adsorção é a mais adequada para compostos não-polares com massas moleculares menores que cerca de 5.000. Embora exista alguma superposição, os métodos de adsorção e partição tendem a ser complementares.

Geralmente a cromatografia líquido-sólido é a mais adequada para amostras solúveis em solventes não-polares e que, portanto, têm solubilidade limitada em solventes aquosos como os usados no procedimento de partição em fase reversa. Como na cromatografia de partição, os compostos com diferentes tipos ou números de grupos funcionais são usualmente separáveis. Uma vantagem particular

[29] Veja D. L. Saunders, *J. Chromatogr. Sci.*, 1977, *15*, 372.

[30] As superfícies de sílica e de alumina são altamente polares e as eluições são usualmente realizadas com algumas das fases móveis menos polares. Assim, alguns profissionais da área tratam a cromatografia de adsorção como um tipo de cromatografia de partição de fase normal (veja J. G. Dorsey *et al.*, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 326R).

[31] Veja L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, Chapter 8. New York: Marcel Dekker, 1968.

[32] Para este e outros aspectos práticos da cromatografia por adsorção, veja D. L. Saunders, *J. Chromatogr. Sci.*, 1977, *15*, 372.

[33] Veja L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd ed., p. 365-389. New York: Wiley, 1979.

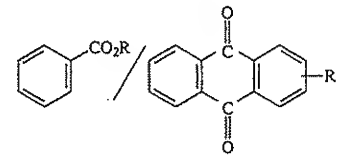
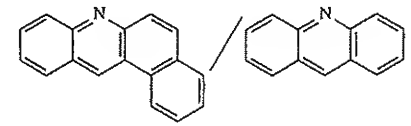
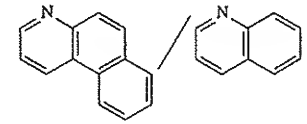
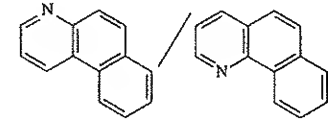
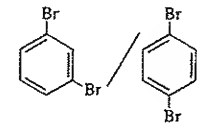
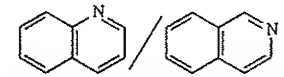
da cromatografia de adsorção, que não é comum a outros métodos de cromatografia, é a sua habilidade em diferenciar componentes de misturas isoméricas. A Tabela 28-5 compara as seletividades da cromatografia de adsorção e de partição para vários tipos de analitos. Observe que a resolução de homólogos e benzólogos é geralmente melhor com cromatografia de partição em fase reversa. A separação de isômeros, entretanto, geralmente é melhor com o procedimento de adsorção.

A Figura 28-20 ilustra uma aplicação típica de cromatografia de adsorção.

28F CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA

A *cromatografia de troca iônica* – CTI (em inglês, IC – *ion-exchange chromatography*), que geralmente é chamada de *cromatografia iônica*, refere-se a métodos modernos e eficientes de separação e determinação de íons com base em resinas trocadoras de íons. A cromatografia iônica foi desenvolvida em meados dos anos 1970, quando foi mostrado que misturas de cátions e ânions podem ser facilmente resolvidas em colunas de HPLC com resinas trocadoras de cátions ou de ânions como fases estacionárias. Nesta época, a

TABELA 28-5 Comparação de Seletividades de Cromatografia de Adsorção e Fase Reversa*

Separação de	Composto	Adsorção α	Fase reversa α
Homólogos			
	R = C_1	4,8	3,3
	C_2		6,5
	C_4	4,1	17
	C_{10}	3,6	
Benzólogos		1,2	1,4
		1,1	1,8
Isômeros		12,5	1,06
		1,8	
		3,4	
	1,2,3,4, dibenzoantraceno, $C_{22}H_{14}$/Piceno $C_{22}H_{14}$	20	

*Dados de: L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd ed., p. 357-358. New York: Wiley, 1979.

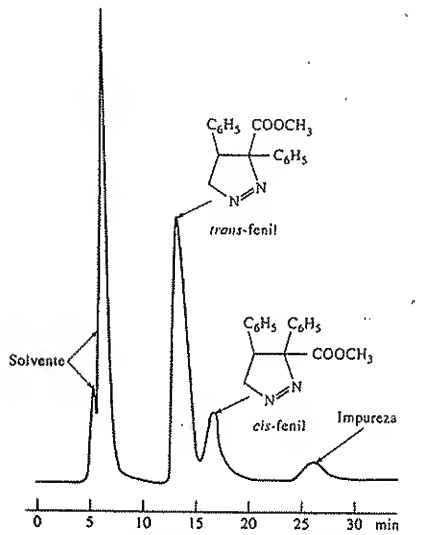


Figura 28-20 Uma aplicação típica de cromatografia por adsorção: separações de *cis*- e *trans*-pirazolina. Coluna: 100 × 0,3 cm de sílica pelicular. Fase móvel: 50% cloreto de metileno/isoctano. Temperatura: ambiente. Vazão: 0,225 mL/min. Detector: UV, 254 nm (*cortesia de Hewlett-Packard Company, Palo Alto, CA, EUA*)

detecção era feita por medidas de condutividade. Atualmente, outros detectores estão disponíveis para a cromatografia iônica.[34]

A cromatografia iônica foi uma conseqüência da cromatografia de troca iônica, desenvolvida durante o projeto Manhattan para a separação de cátions de terras raras de propriedades semelhantes entre si, com resinas trocadoras de cátions. Esse trabalho monumental, que forneceu a base teórica das separações de troca iônica, após a Segunda Guerra Mundial, foi estendido para muitos outros tipos de materiais. Em última análise, levou aos métodos automáticos para separação e detecção de aminoácidos e de outras espécies iônicas em misturas complexas. O desenvolvimento da técnica moderna HPLC começou no final dos anos 1960 mas a sua aplicação na separação de espécies iônicas foi retardada pela falta de um método geral sensível para a detecção das espécies iônicas eluidas, como cátions alcalinos e alcalino-terrosos e ânions haleto, acetato e nitrato. Essa situação foi remediada em 1975, com o desenvolvimento de trabalhos na Dow Chemical Company de uma técnica de supressão do eluente que tornou possível a detecção condutométrica dos íons eluidos.[35] Essa técnica está descrita na Seção 28F-3.

28F-1 Equilíbrio de Troca Iônica

Os processos de troca iônica estão baseados em equilíbrios de troca entre íons em solução e íons de mesmo sinal na superfície de um sólido essencialmente insolúvel de alto peso molecular. Alguns trocadores de íon naturais, como argilas e zeólitas, foram identificados e têm sido utilizados por décadas. Resinas trocadoras sintéticas foram produzidas em meados dos anos 1930 para amolecer água, para deionização de água e para purificação de soluções. Os sítios ativos mais comuns para as resinas trocadoras de cátions são o grupo ácido sulfônico $—SO_3^-H^+$, um ácido forte, e o grupo ácido carboxílico $—COO^-H^+$, um ácido fraco. Trocadores aniônicos contêm grupos amina terciárias $—N(CH_3)_3^+OH^-$ ou grupos de aminas primárias $—NH_3^+OH^-$. O primeiro é uma base forte e o segundo, uma base fraca.

Quando um trocador iônico de ácido sulfônico é colocado em contato com um solvente aquoso contendo um cátion M^{x+}, o equilíbrio de troca estabelecido pode ser descrito como

$$x\underset{\text{sólido}}{RSO_3^-H^+} + \underset{\text{solução}}{M^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{(RSO_3^-)_x M^{x+}} + \underset{\text{solução}}{x H^+}$$

onde $RSO_3^-H^+$ representa *um* dos muitos grupos sulfônicos ligados a moléculas poliméricas grandes. Analogamente, um trocador que seja uma base forte interage com o ânion A^{x-} como mostrado na reação

$$x\underset{\text{sólido}}{RN(CH_3)_3OH^-} + \underset{\text{solução}}{A^{x-}} \rightleftharpoons \underset{\text{sólido}}{[RH(CH_3)_3^+]_x A^{x-}} + \underset{\text{solução}}{x OH^-}$$

Como exemplo da aplicação da lei de ação das massas no equilíbrio de troca iônica, vamos considerar a reação entre um íon com carga monopositiva B^+ com a resina de ácido sulfônico mantida em uma coluna cromatográfica. A partir da solução neutra, a retenção inicial de íons B^+ no topo da coluna ocorre devido à reação

$$RSO_3^-H^+(s) + B^+(aq) \rightleftharpoons RSO_3^-B^+(s) + H^+(aq) \qquad (28\text{-}5)$$

Neste caso, os símbolos (s) e (aq) enfatizam que o sistema contém um sólido e uma fase aquosa. A eluição com solução diluída desloca o equilíbrio da Equação 28-5 para a esquerda, fazendo com que parte dos íons B^+ na fase estacionária seja transferida para a fase móvel. Esses íons movem-se então coluna abaixo em uma série de transferências entre as fases estacionária e móvel.

A constante de equilíbrio K_{tr} para a reação mostrada na Equação 28-5 toma a forma

$$\frac{[RSO_3^-B^+]_s[H^+]_{aq}}{[RSO_3^-H^+]_s[B^+]_{aq}} = K_{tr} \qquad (28\text{-}6)$$

Neste caso, $[RSO_3^-B^+]_s$ e $[RSO_3^-H^+]_s$ são concentrações (a rigor, atividades) de B^+ e H^+ *na fase sólida*. Rearranjando, temos:

$$\frac{[RSO_3^-B^+]_s}{[B^+]_{aq}} = K_{tr}\frac{[RSO_3^-H^+]_s}{[H^+]_{aq}} \qquad (28\text{-}7)$$

Durante a eluição, a concentração aquosa de íons hidrogênio é muito maior do que a concentração dos íons monopositivos B^+ na fase móvel. Além disso, o trocador tem um número enorme de sítios de troca relativos aos íons B^+ que estão sendo retidos. Assim, as concentrações totais de $[H^+]_{aq}$ e de $[RSO_3^-H^+]_s$ não são afetadas de modo significativo pelos deslocamentos no equilíbrio 28-5. Portanto, quando $[RSO_3^-H^+]_s \gg [RSO_3^-B^+]_s$ e $[H^+]_{aq} \gg [B^+]_{aq}$, o lado direito da Equação 28-7 é essencialmente constante e podemos escrever

$$\frac{[RSO_3^-B^+]_s}{[B^+]_{aq}} = K = \frac{c_E}{c_M} \qquad (28\text{-}8)$$

onde K é a constante que corresponde à constante de distribuição definida na Equação 26-1. Todas as equações na Tabela 26-4 (Seção 26E) podem ser aplicadas à cromatografia de troca iônica da mesma forma que aos demais tipos que já foram considerados.

Observe que K_{tr} na Equação 28-6 representa a afinidade da resina pelo íon B^+ *em relação* a outro íon (aqui, H^+). Quando K_{tr} for grande, existirá uma tendência da fase em reter B^+. Quando K_{tr} for pequena, tem-se o inverso. Por seleção de um íon de referência comum, como H^+, as razões de distribuição para os diferentes íons com um mesmo tipo de resina podem ser comparadas experimentalmente. Esses experimentos revelam que íons polivalentes ficam presos muito mais fortemente do que espécies monocarregadas. Dentro de um dado grupo, entretanto, aparecem diferenças relacionadas com o tamanho do íon hidratado e com outras propriedades. Assim, para uma resina de troca catiônica típica de sulfonato, os valores de K_{tr} descrescem na ordem $Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$. Para cátions divalentes, a ordem é $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+}$.

Para ânions, K_{tr} para uma resina que seja uma base forte decresce na ordem $SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-} > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > HCO_2^- > CH_3CO_2^- > OH^- > F^-$. Essa seqüência depende um pouco do tipo de resina e das condições de reação e devem ser consideradas apenas de modo aproximado.

28F-2 Empacotamentos de Troca Iônica

Historicamente, a cromatografia de troca iônica foi feita em pequenos leitos porosos formados durante copolimerização de emulsão de estireno e divinilbenzeno. A presença de divinilbenzeno (usualmente ≈ 8%) resulta em ligações cruzadas que conferem estabilidade mecânica aos leitos. Para tornar o polímero ativo com relação aos íons, grupos funcionais ácidos ou básicos são quimicamente ligados à sua estrutura. Os grupos mais comuns são ácido sulfônico e aminas quaternárias.

A Figura 28-21 mostra a estrutura de uma resina ácida forte. Observe que as ligações cruzadas mantêm juntas as moléculas lineares de poliestireno. Os outros tipos de resi-

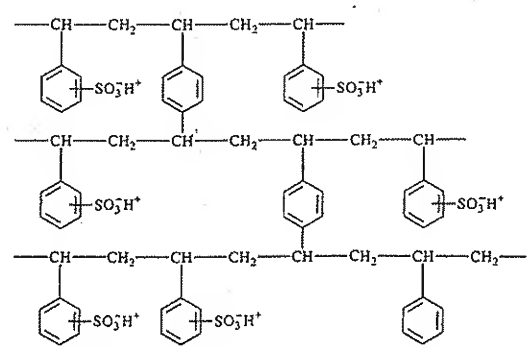


Figura 28-21 Estrutura de resina de troca iônica de poliestireno com ligações cruzadas. Resinas similares nas quais o grupo $—SO_3^-H^+$ é substituído pelos grupos $—COO^-H^+$, $—NH_3^+OH^-$ e $—N(CH_3)_3^+OH^-$, são utilizadas.

[34] Para uma rápida revisão da moderna cromatografia iônica, veja J. F. Fritz, *Anal. Chem.*, 1987, *59*, 335A; P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, 1992, *64*, 775A. Para monografias sobre o assunto, veja H. Small, *Ion Chromatography*. New York: Plenum Press, 1989; D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Ion Chromatography*, 2a.ed. Mamaroneck, NY: Huethig, 1987; R. E. Smith, *Ion Chromatography Applications*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1987; J. Weiss, *Ion Chromatography*, 2a.ed. New York: VCH, 1995; P. R. Haddad and P. E. Jackson, *Ion Chromatography: Principles and Applications*. New York: Elsevier, 1990. Para uma descrição de sistemas de cromatografia iônica disponíveis no mercado, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 205A.

[35] H. Small, T. S. Stevens, and W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, 1975, *47*, 1801.

nas têm estruturas similares, exceto pelo grupo funcional ativo.

Partículas poliméricas porosas não são inteiramente satisfatórias para empacotamentos cromatográficos devido à lenta velocidade de difusão das moléculas do analito através dos microporos da matriz polimérica e à compressibilidade da matriz. Para contornar esse problema, dois novos tipos de fases estacionárias foram desenvolvidos e têm uso mais geral do que os do tipo polímero poroso. Um deles é um leito pelicular no qual a superfície de um leito polimérico ou vítreo, esférico, não-poroso e relativamente grande (30 a 40 μm), é recoberto com resina de troca iônica sintética. Um segundo tipo de empacotamento é preparado por recobrimento de micropartículas porosas de sílica, como as usadas em cromatografia de adsorção, com um filme fino do trocador. Com qualquer tipo, a difusão mais rápida no filme polimérico leva a um aumento da eficiência. Por outro lado, a capacidade de amostra dessas partículas é menor, particularmente para o tipo pelicular.

28F-3 Aplicações Inorgânicas da Cromatografia de Troca Iônica

A fase móvel na cromatografia de troca iônica deve ter as mesmas propriedades gerais requerida nos outros tipos de cromatografia. Isto é, deve dissolver a amostra, ter uma força de solvente que leve a tempos de retenção razoáveis (valores corretos de k') e interagir com solutos de modo a levar à seletividade (valores adequados de α). As fases móveis da cromatografia de troca iônica são soluções aquosas que podem conter quantidades moderadas de metanol ou de outro solvente orgânico miscível em água. Essas fases móveis também contêm espécies iônicas, geralmente como tampão. A força e a seletividade do solvente são determinadas pelo tipo e pela concentração desses ingredientes adicionados. Em geral, os íons da fase móvel competem com os íons do analito pelos sítios ativos da fase estacionária de troca iônica.

Cromatografia de Troca Iônica em Colunas Supressoras de Eluente

Como observado anteriormente, a ampla aplicação da cromatografia iônica para a determinação de espécies inorgânicas foi restringida pela falta de um bom detector genérico que permitisse a determinação quantitativa de íons com base nas áreas dos picos cromatográficos. Detectores de condutividade seriam uma escolha óbvia para esta tarefa. Eles podem ser altamente sensíveis, são universais para espécies carregadas e, como regra geral, respondem de modo previsível a mudanças de concentração. Além disso, são simples, de construção e manutenção baratas, fáceis de serem miniaturizados e comumente funcionam por longo tempo sem problemas. Somente uma limitação dos detectores de condutividade provou ser muito séria e atrasou o seu uso geral. Essa limitação vem da alta concentração de eletrólito necessária para eluir a maioria dos analitos iônicos em um tempo razoável. Em conseqüência, a condutividade dos componentes da fase móvel tende a sobrepujar a dos íons do analito, reduzindo acentuadamente a sensibilidade do detector.

Em 1975, o problema da alta condutância do eluente foi resolvido com a introdução da chamada coluna supressora de eluente imediatamente após a coluna analítica de troca iônica. A coluna supressora é empacotada com uma segunda resina de troca iônica que efetivamente converte os íons do solvente a espécies moleculares de ionização limitada, sem afetar os íons do analito. Por exemplo, quando cátions estão sendo separados e determinados, freqüentemente, é escolhido ácido clorídrico como reagente eluente e a coluna supressora é resina de troca aniônica na forma de hidróxido. O produto da reação no supressor é água. Isto é,

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Resina^+OH^-(s) \rightarrow Resina^+Cl^-(s) + H_2O$$

É evidente que os cátions do analito não são retidos por esta segunda coluna.

Para separações aniônicas, a fase estacionária supressora é a forma ácida de uma resina de troca catiônica. Neste caso, carbonato ou bicarbonato de sódio serve como agentes de eluição. A reação no supressor é então

$$Na^+(aq) + HCO_3^-(aq) + Resina^-H^+(s) \rightarrow Resina^-Na^+(s) + H_2CO_3(aq)$$

Neste caso, o ácido carbônico muito pouco dissociado não contribui de modo significativo para a condutividade.

Uma inconveniência associada às colunas supressoras originais era a necessidade de regeneração periódica (tipicamente a cada 8 ou 10 horas) para reconverter a coluna à forma original ácida ou básica. Recentemente, entretanto, foram disponibilizados supressores de membrana fibrosa que operam continuamente, como mostrado na Figura 28-22. Neste caso, o eluente e a solução supressora fluem em direções opostas, de cada lado de uma membrana permeável de troca iônica, indicada como *M*. Para a análise de ânions, as membranas são resinas de troca catiônicas. Para cátions, são de troca aniônica. Quando, por exemplo, íons de sódio devem ser removidos do eluente, flui ácido continuamente na corrente supressora para a regeneração. Os íons de sódio do eluente são intercambiados por íon hidrogênio da membrana e então migram através das membranas nas quais são trocados por íons hidrogênio do reagente de regeneração. O dispositivo tem velocidade notavelmente alta. Por exemplo, é capaz de remover essencialmente todos os íons de sódio de uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio quando a vazão do eluente é de 2 mL/min.

Em equipamentos comerciais projetados recentemente, a regeneração de soluções supressoras é feita automaticamente com íons hidroxila ou hidrogênio eletrorregenerados de modo que não são necessárias interrupções no uso dos equipamentos.[36]

[36] Veja A. Henshall *et al.*, *Amer. Lab.*, 1992 (11), 20R; R. Saari-Nordhaus and J. M. Anderson, *Amer. Lab.*, 1996 (2), 33N.

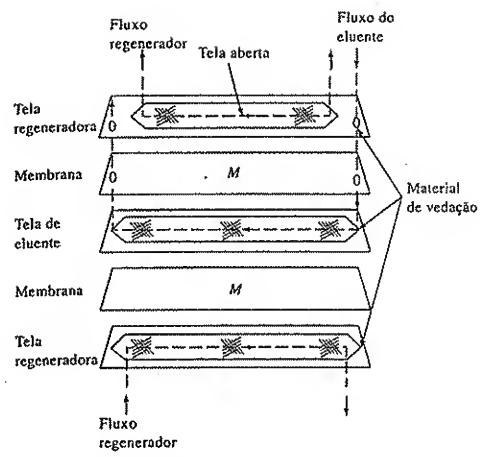


Figura 28-22 Um supressor de micromenbrana. O eluente flui através de um canal estreito que contém uma tela de plástico que reduz o volume morto e parece aumentar as velocidades de transferência de massa. O eluente é separado da solução supressora por resina de troca de 50 μm. O regenerador flui na direção oposta ao fluxo do eluente (*cortesia da Dionex Corporation, Sunnyvale, CA*)

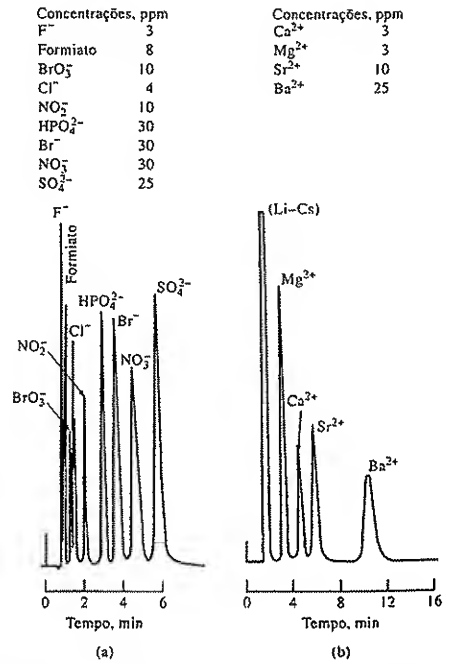


Figura 28-23 Aplicações típicas de cromatografia iônica. (a) Separação de ânions em uma coluna de troca aniônica. Eluente: $NaHCO_3$ 0,0028 M/Na_2CO_3 0,0023 M. Tamanho da amostra: 50 μL. (b) Separação de íons alcalino terrosos em uma coluna de troca catiônica. Eluente: dihidrocloreto de fenilenediamina 0,025 M/HCl 0,0025 M. Tamanho de amostra: 100 μL (*cortesia da Dionex Corporation, Sunnyvale, CA*)

A Figura 28-23 mostra duas aplicações de cromatografia iônica baseada em uma coluna supressora e em detecção condutimétrica. Em cada caso, os íons estão presentes no intervalo de partes por milhão e os tamanhos de amostras são de 50 μL em um caso e de 100 μL no outro. O método é importante principalmente para a análise de ânions, pois não há outro método rápido e conveniente de lidar com amostras desse tipo.

Cromatografia Iônica em Coluna Única[37]

Estão disponíveis no mercado equipamentos para cromatografia iônica nos quais nenhuma coluna supressora é usada. Esta abordagem depende de pequenas diferenças na condutividade entre íons eluídos da amostra e os íons prevalentes no eluente. Para amplificar essas diferenças, são usados trocadores de baixa capacidade, o que torna possível a eluição com espécies de baixa condutância equivalente.[38] A cromatografia em coluna única tende a ser um pouco menos sensível e a ter uma faixa mais limitada do que a cromatografia iônica com coluna supressora.

Recentemente, foi descrito um método fotométrico indireto que permite separação e detecção de ânions e cátions que não absorvem sem uso de uma coluna supressora.[39] Neste caso, nenhuma coluna supressora é usada mas, em vez disso, ânions ou cátions que absorvem são usados para deslocar os íons do analito da coluna. Quando os íons do analito são deslocados pelo trocador, seu lugar é ocupado por um número igual de íons do eluente (uma vez que a carga do analito e do eluente sejam as mesmas). Assim, a absorbância do eluído diminui conforme os íons do analito saem da coluna. A Figura 28-24 mostra um cromatograma obtido por esse procedimento. Neste caso, o eluente é uma solução diluída de

[37] Veja D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Ion Chromatography*, 2a.ed. Mamaroneck, NY: Huethig Verlag, 1987.

[38] Veja J. S. Fritz, D. J. Gjerde, and R. M. Becker, *Anal. Chem.*, 1980, *52*, 1519.

[39] H. Small and T. E. Miller, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 462.

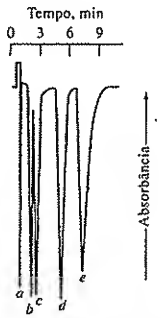


Figura 28-24 Detecção fotométrica indireta de vários ânions por eluição. Eluente: ftalato dissódico 10^{-3} M, ácido bórico 10^{-3} M, pH 10. Vazão: 5 mL/min. Volume da amostra: 0,02 mL. Detector de UV. Íons da amostra: (a) 18 μg de carbonato; (b) 1,4 μg de cloreto; (c) 3,8 μg de fosfato; (d) 5 μg de azida; (e) 10 μg de nitrato (*reproduzida com permissão de H. Small,* Anal. Chem., *1985, 55, 240A. Copyright 1983 American Chemical Society*)

ftalato de sódio e o íon ftalato é o íon deslocador e que absorve no ultravioleta. A detecção indireta apresenta uma faixa de trabalho mais restrita do que a deteção direta.

28F-4 Aplicações da Cromatografia de Troca Iônica em Sistemas Orgânicos eBioquímicos

A cromatografia de troca iônica tem sido aplicada a vários sistemas orgânicos e bioquímicos, incluindo drogas e seus metabólitos, soros, conservantes de alimentos, misturas de vitaminas, açúcares e preparados farmacêuticos. A Figura 28-25 mostra um exemplo dessas aplicações, no qual 1×10^{-8} mol de cada um de 17 aminoácidos foram separados por uma coluna de troca catiônica.

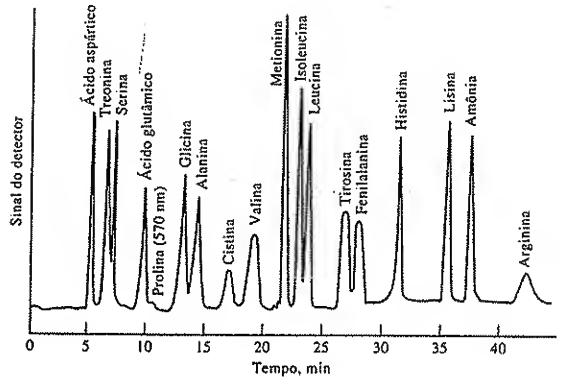


Figura 28-25 Separação de aminoácidos em coluna de troca iônica. Fase estacionária: trocador catiônico com tamanho de partícula de 8 μm. Pressão: 2.700 psi (*reproduzida com permissão de J. R. Benson,* Amer. Lab., *1972, 4(10), 60. Copyright 1972 by International Scientific Communications, Inc*)

28F-5 Cromatografia de Exclusão de Íons

A cromatografia de exclusão de íons não é uma forma de cromatografia iônica porque é a espécie neutra, em vez dos íons, que é separada. Entretanto, convém discuti-la aqui porque a cromatografia de exclusão de íons, como a cromatografia iônica, emprega colunas de troca iônica para fazer as separações.

A teoria e as aplicações da cromatografia de exclusão de íons estão convenientemente ilustradas pela separação de ácidos carboxílicos simples apresentada no cromatograma da Figura 28-26. Neste caso, a fase estacionária era uma resina de troca de cátions na sua forma ácida e a eluição foi feita com solução diluída de ácido clorídrico. A coluna analítica foi conectada a uma coluna supressora, empacotada com resina de troca de cátions na forma de prata. Os íons hidrogênio do eluente foram intercambiados por íons de prata que foram, então, precipitados pelos íons cloreto, removendo assim a contribuição de íons do eluente. A forma não-dissociada dos ácidos do analito foi distribuída entre a fase móvel na coluna e o líquido imobilizado mantido nos poros da fase estacionária. As constantes de distribuição dos vários ácidos estão relacionadas primariamente com o inverso das suas constantes de dissociação, embora outros fatores também influenciem a extensão em que várias espécies estão distribuídas entre as duas fases.

A cromatografia de exclusão de íons encontra numerosas aplicações na identificação e determinação de espécies ácidas em materiais como leite, café, vinho e muitos outros produtos comerciais. Sais de ácidos fracos também podem ser analisados porque são convertidos ao ácido correspondente por íons hidrogênio no trocador. Bases fracas e seus

Biblioteca Central/UEPB

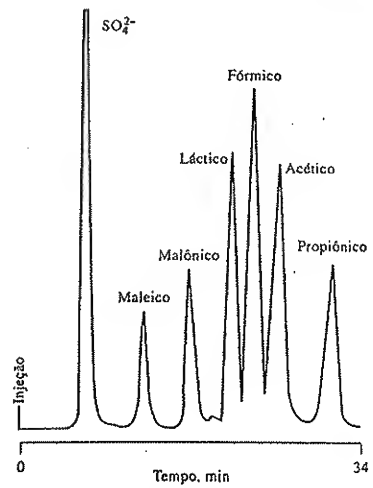


Figura 28-26 Cromatograma de exclusão de iôns de mistura de seis ácidos fracos.

sais também podem ser determinados por cromatografia de exclusão de íons. Nessas aplicações, emprega-se uma coluna de troca aniônica na forma de hidróxido.

28G CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

A cromatografia de exclusão por tamanho, também chamada *cromatografia por permeação em gel* ou *por filtração em gel* é uma técnica poderosa aplicável particularmente a espécies de alto peso molecular.[40] Os empacotamentos para cromatografia de exclusão por tamanho consistem de partículas pequenas (≈ 10 μm) de sílica ou de polímero contendo uma rede de poros uniformes nos quais moléculas do soluto e do solvente podem se difundir. Enquanto estão nos poros, as moléculas estão efetivamente retidas e ausentes do fluxo da fase móvel. O tempo médio de residência nos poros depende do tamanho efetivo das moléculas do analito. Moléculas maiores do que o tamanho médio dos poros da fase estacionária são excluídas e essencialmente não sofrem retenção. Essas espécies são as primeiras a serem eluídas. Moléculas com diâmetros significativamente menores do que os poros podem penetrar ou permear através do emaranhado de poros e ficar retidas por tempos maiores. Estas são as últimas a serem eluídas. Entre esses dois extremos, estão as moléculas de tamanho intermediário cuja penetração média nos poros da fase estacionária depende de seus diâmetros. Dentro desse grupo, ocorre fracionamento, que está diretamente relacionado com o tamanho da molécula e, em alguma extensão, também com a sua forma. Observe que as separações de exclusão por tamanho diferem dos outros procedimentos mencionados porque nenhuma interação física ou química entre o analito e a fase estacionária está envolvida. Além disso, tenta-se evitar essas interações porque pioram a eficiência da coluna. Observe também que, diferentemente de outras formas de cromatografia, há um limite superior para o tempo de retenção porque nenhuma espécie de analito é retida mais do que as que permeiam totalmente a fase estacionária.

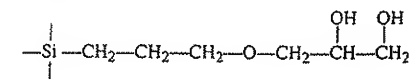
[40] Para monografias sobre esse assunto, veja *Size Exclusion Chromatography,* B. J. Hunt and S. R. Holding, Eds. New York: Chapman and Hall, 1988; *Aqueous Size-Exclusion Chromatography,* P. L. Dubin, Ed. Amsterdam, Neth.: Elsevier, 1988; *Handbook of Size Exclusion Chromatography,* C. S. Wu, Ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

28G-1 Empacotamento da Coluna

Dois tipos de empacotamento para cromatografia de exclusão por tamanho são encontrados: leitos de polímeros e partículas à base de sílica, ambos com diâmetros de 5 a 10 μm. O segundo tem as vantagens de maior rigidez, que leva ao empacotamento mais fácil e permite o uso de pressões mais altas; maior estabilidade, que permite o uso em uma variedade maior de solventes, incluindo água; maior rapidez para atingir o equilíbrio com novos solventes e estabilidade em temperaturas mais altas. As desvantagens das partículas à base de sílica incluem sua tendência a reter solutos por adsorção e seu potencial para catalisar a degradação de moléculas do soluto.

Bem no seu início, a cromatografia de exclusão por tamanho era feita sobre copolímeros com ligações cruzadas de estireno-divinilbenzeno, similares em estrutura (exceto pela ausência do ácido sulfônico) ao mostrado na Figura 28-21. O tamanho do poro desses polímeros é controlado pela extensão das ligações cruzadas e, portanto, da quantidade relativa de divinilbenzeno presente durante a fabricação. Conseqüentemente, são comercializadas fases estacionárias poliméricas com diferentes tamanhos médios de poros. Originalmente, géis de estireno-divinilbenzeno eram hidrofóbicos e só podiam ser usados com fases móveis não-aquosas. Agora, entretanto, géis hidrofílicos estão disponíveis, tornando possível o uso de solventes aquosos para separação de moléculas grandes e solúveis em água, como os açúcares. Esses géis hidrofílicos são poliacrilamidas e divinilbenzenos sulfonados.

Vidros porosos e partículas de sílica com tamanho médio de poro variando de 40 Å a 2.500 Å estão agora disponíveis no mercado. Para reduzir a adsorção, as superfícies destas partículas são freqüentemente modificadas por reação com substituintes orgânicos. Por exemplo, a superfície de uma fase estacionária hidrofílica tem a estrutura



A Tabela 28-6 lista as propriedades de algumas fases estacionárias comerciais típicas para exclusão por tamanho.

28G-2 Teoria da Cromatografia de Exclusão por Tamanho

O volume total V_t de uma coluna empacotada com um polímero poroso ou sílica gel é dado por

$$V_t = V_g + V_i + V_o \qquad (28\text{-}9)$$

onde V_g é o volume ocupado pela matriz sólida de gel, V_i é o volume de solvente mantido nos seus poros e V_o é o volume livre fora das partículas de gel. Considerando que não há mistura nem difusão, V_o também representa o volume teórico de solvente necessário para transportar através da coluna os componentes muito grandes para penetrar nos poros do gel. Mas, na verdade, alguma mistura e difusão irá ocorrer e, em conseqüência, os componentes não-retidos vão aparecer em uma banda de forma gaussiana com concentração máxima em V_o. Para componentes pequenos o suficiente para penetrar livremente nos poros do gel, o máximo da banda aparecerá na saída da coluna em um volume de eluente correspondente a $(V_i + V_o)$. Geralmente, V_i, V_o e V_g são da mesma ordem de magnitude. Assim, uma coluna de gel permite a separação de moléculas grandes das pequenas de uma amostra, com um mínimo de volume de eluente.

Moléculas de tamanho intermediário são capazes de se transferir para uma fração K do solvente retido nos poros. O volume de eluição V_e para essas moléculas retidas é

$$V_e = V_o + KV_i \qquad (28\text{-}10)$$

A Equação 28-10 se aplica a todos os solutos na coluna. Para moléculas grandes demais para penetrar nos poros do gel, $K \approx 0$ e $V_e \approx V_o$. Para moléculas que podem penetrar em poros não-escondidos, $K = 1$ e $V_e = (V_o + V_i)$. Na dedução da Equação 28-10, considerou-se que nenhuma interação, como adsorção, ocorre entre as moléculas de soluto e a superfície dos géis. Com adsorção, a quantidade de soluto retido nas intersticialidades irá aumentar. Com moléculas menores, K será maior do que a unidade.

A Equação 28-10 pode ser rearranjada:

$$K = (V_e - V_o)/V_i = c_E/c_M \qquad (28\text{-}11)$$

onde K é a constante de distribuição do soluto (ver Equação 26-1). Os valores de K variam de zero para moléculas grandes totalmente excluídas até um para moléculas pequenas. A constante de distribuição é um parâmetro valioso para a comparação de dados de diferentes fases estacionárias. Além disso, torna possível a aplicação de todas as equações da Tabela 26-5 na cromatografia de exclusão.

O intervalo de massa molecular útil para fases estacionárias para exclusão por tamanho é convenientemente ilustrado através de uma curva de calibração, como a mostrada na parte superior da Figura 28-27. Neste caso, a massa molecular que está diretamente relacionada com o tamanho das moléculas de soluto é lançada em gráfico contra o volume de retenção V_R, onde V_R é o produto do tempo de retenção pela vazão. Observe que a escala habitual é logarítmica. O *limite de exclusão* define a massa molecular da espécie além da qual não ocorre retenção. Todas as espécies com massa molecular maior do que o limite de exclusão são grandes demais e não podem ser retidas e eluem juntas para dar o pico A no cromatograma mostrado na Figura 28-17b. O *limite de permeação* é a massa molecular abaixo da qual as moléculas do soluto podem penetrar completamente nos poros. Todas as moléculas abaixo dessa massa molecular são pequenas demais e eluem em uma única banda denominada D. Conforme a massa molecular diminui abaixo do limite de exclusão, as moléculas do soluto gastam mais e mais tempo, em média, nos poros das partículas e, portanto, movem-se de modo progressivamente mais lento. Na região de permeação seletiva ocorre fracionamento, gerando picos individuais de soluto como B e C no cromatograma.

Curvas experimentais de calibração, similares em aspecto à curva hipotética da Figura 28-27a, podem ser obtidas por meio de padrões. Com freqüência, essas curvas são fornecidas pelos fabricantes dos materiais para fase estacionária.

TABELA 28-6 Propriedades das Fases Estacionárias Comerciais Típicas para Cromatografia de Exclusão por Tamanho

Tipo	Tamanho de partícula, μm	Tamanho Médio do Poro, Å	Limite de exclusão de massa molecular*
Poliestireno-divinilbenzeno	10	10^2	700
		10^3	$(0{,}1 \text{ a } 20) \times 10^4$
		10^4	$(1 \text{ a } 20) \times 10^4$
		10^5	$(1 \text{ a } 20) \times 10^5$
		10^6	$(5 \text{ a } > 10) \times 10^6$
Sílica	10	125	$(0{,}2 \text{ a } 5) \times 10^4$
		300	$(0{,}03 \text{ a } 1) \times 10^5$
		500	$(0{,}05 \text{ a } 5) \times 10^5$
		1.000	$(5 \text{ a } 20) \times 10^5$

*Massa molecular acima da qual não ocorre retenção.

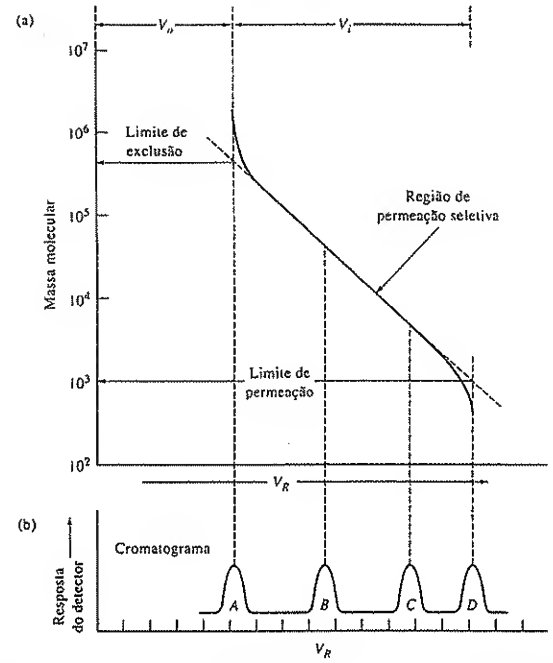


Figura 28-27 (a) Curva de calibração para uma coluna de exclusão por tamanho. (b) Cromatograma mostrando o pico A contendo todos os compostos com massa molecular maior do que o limite de exclusão, os picos B e C consistindo de compostos dentro da região de permeação seletiva e o pico D contendo todos os compostos menores do que o limite de permeação.

28G-3 Aplicação da Cromatografia de Exclusão por Tamanho

Os métodos de exclusão por tamanho são subdivididos em cromatografia por *filtração em gel* e *permeação em gel*. A primeira está baseada em solventes aquosos e fases estacionárias hidrofílicas. A segunda está baseada em solventes orgânicos não-polares e fases estacionárias hidrofóbicas. Os métodos são complementares no sentido em que um se aplica a amostras solúveis em água e o outro a substâncias solúveis em solventes orgânicos menos polares.

Uma aplicação útil do procedimento de exclusão por tamanho é a separação de moléculas de produtos naturais de alta massa molecular de espécies de baixa massa molecular e de sais. Por exemplo, um gel com limite de exclusão de alguns milhares de unidades pode separar claramente proteínas de aminoácidos e de pepitídeos de baixa massa molecular.

Uma outra aplicação útil de cromatografia por permeação em gel é a separação de homólogos e de oligômeros. Essas aplicações estão ilustradas por dois exemplos mostrados na Figura 28-28. O primeiro mostra a separação de uma série de ácidos graxos com massa molecular variando de 116 a 344 sobre fase estacionária à base de poliestireno, com limite de exclusão de 1.000. O segundo é um cromatograma de uma resina epoxi comercial, novamente com fase estacionária de poliestireno. Neste caso, n refere-se ao número de unidades monoméricas (mm = 264) nas moléculas.

A Figura 28-29 ilustra uma aplicação de cromatografia de exclusão por tamanho para a determinação de glicose, sacarose e frutose em quatro tipos de suco de fruta. A fase estacionária, com limite de exclusão de 1.000, é um polímero cruzado (de ligações cruzadas) de poliestireno tornado hidrofílico por sulfonação. Uma coluna de 25 cm com este empacotamento contém 7.600 pratos a 80°C, à temperatura empregada.

Uma outra aplicação importante da cromatografia de exclusão por tamanho é a rápida determinação da massa molecular ou da distribuição de massa molecular de polímeros maiores ou de produtos naturais. Neste caso, os volumes de eluição da amostra são comparados com os volumes de eluição de uma série de compostos-padrão que possuem as mesmas características químicas.

As vantagens mais importantes desse procedimento incluem: (1) tempos de separação pequenos e bem-definidos [todos os solutos deixam a coluna entre V_o e $(V_o + V_i)$ na Equação 28-9 e Figura 28-27]; (2) bandas estreitas que le-

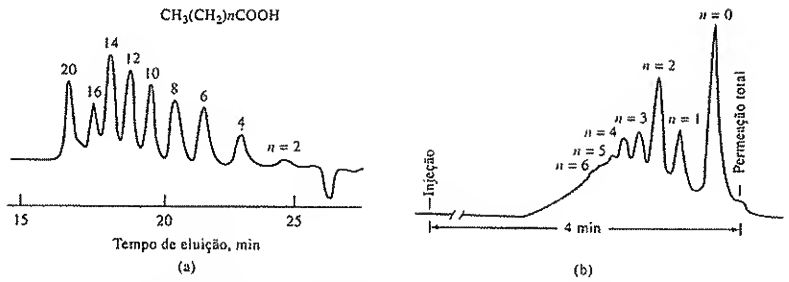


Figura 28-28 Aplicações de cromatografia de exclusão por tamanho. (a) Separação de ácidos graxos. Coluna: à base de poliestireno, 7,5 × 600 nm, com limite de exclusão de 1×10^3. Fase móvel: tetrahidrofurano. Vazão: 1,2 mL/min. Detector: índice de refração. (b) Análise de uma resina epoxi comercial (n = número de unidades monoméricas no polímero). Coluna: sílica porosa 6,2 × 250 mm. Fase móvel: tetrahidrofurano. Vazão: 1,3 mL/min. Detector: absorção no UV (*cortesia da DuPont Instruments Systems, Wilmington, DE*)

vam à boa sensibilidade; (3) não há perda de amostra porque o soluto não interage com a fase estacionária e (4) não-desativação da coluna devido à interação do soluto com a fase estacionária.

As desvantagens são: (1) somente um número limitado de bandas podem ser acomodadas porque a escala de tempo do cromatograma é pequena e (2) não-aplicável a amostras de tamanhos similares como isômeros. Geralmente, é necessária uma diferença de 10% na massa molecular para resolução razoável.

28H CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Os métodos planares de cromatografia incluem *cromatografia em camada delgada* (CCD), *cromatografia de papel* (CP) e *eletrocromatografia*. Cada um usa uma camada relativamente fina e plana de material que é auto-suportado ou reveste uma superfície vítrea, plástica ou metálica. A fase móvel desloca-se através da fase estacionária por ação de capilaridade, algumas vezes assistida por potencial elétrico ou gravitacional. A cromatografia planar é, às vezes, chamada de cromatografia bidimensional, embora essa descrição não seja estritamente correta uma vez que a fase estacionária tem espessura finita.

Atualmente, a maior parte da cromatografia planar está baseada em técnicas de camada delgada, que é mais rápida, tem melhor resolução e é mais sensível que a correspondente em papel. Esta seção é dedicada apenas aos métodos de camada delgada.

28H-1 O Escopo da Cromatografia em Camada Delgada

Em termos teóricos, os tipos de fases móveis e estacionária e as aplicações das cromatografias em camada delgada e em coluna são notavelmente similares. Um uso importante de cromatografia em camada delgada, e esta é a razão deste tópico estar aqui incluído, é a de servir como guia para o estabelecimento das condições ótimas para a realização de separações por cromatografia líquida em coluna. As vantagens de seguir esse procedimento são a rapidez e o baixo custo dos experimentos exploratórios feitas em camada delgada. Alguns profissionais da área adotam a posição de que os experimentos de camada delgada sempre devem preceder os experimentos em coluna.

Além do uso no desenvolvimento de métodos cromatográficos em coluna, a cromatografia feitas em camada delgada tornou-se uma ferramenta importante na indústria de produtos químicos para todas as determinações importantes de pureza. Também foi ampliado seu uso em laboratórios clínicos e ela é a principal peça em muitos estudos de bioquímica e de biologia. Finalmente, seu uso está difundido pelos laboratórios industriais.[41] Conseqüentemente, estima-se que são feitas tantas análises por cromatografia em camada delgada quanto por cromatografia líquida de alta eficiência em coluna.[42]

28H-2 Como São Feitas as Separações em Camada Delgada

Separações em camada delgada típicas são feitas sobre placas de vidro ou plástico recobertas com uma camada fina e aderente de partículas finamente divididas. Essa camada constitui a fase estacionária. As partículas são similares às descritas na discussão sobre adsorção, partição em fase reversa e em fase normal e sobre cromatografia em coluna de exclusão por tamanho. As fases móveis também são similares às empregadas em cromatografia líquida de alta eficiência em coluna.

[41] Monografias dedicadas aos princípios e às aplicações de cromatografia em camada delgada incluem: R. Hamilton and S. Hamilton, *Thin Layer Chromatography*. New York: Wiley, 1987; B. Fried and J. Sherma, *Thin-Layer Chromatography*, 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1994; J. C. Touchstone, *Practice of Thin-Layer Chromatography*, 2a.ed. New York: Wiley, 1983. Para revisões resumidas, veja D. C. Fenimore and C. M. Davis, *Anal. Chem.*, 1981, *53*, 253A; S. J. Costanzo, *J. Chem. Educ.*, 1984, *61*, 1015; C. F. Poole and S. K. Poole, *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 1257A.

[42] T. H. Mauch II, *Science*, 1982, *216*, 161; J. C. Touchstone, *LC-GC*, 1993, *11*(6), 404.

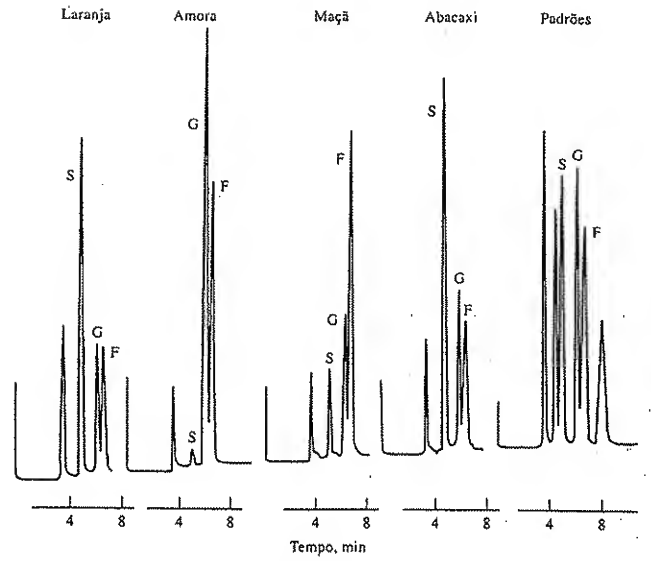


Figura 28-29 Determinação de glicose (G), frutose (F) e sacarose (S) em sucos enlatados. (*cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT*)

Placas de Camada Delgada

Placas de camada delgada estão disponíveis no mercado a um custo unitário de US$ 1 a US$ 10. Os tamanhos comuns de placas em centímetros são 5 × 20, 10 × 20 e 20 × 20. Placas comerciais são obtidas em duas categorias, convencional e de alta eficiência. A primeira tem camada mais espessa (200 a 250 μm) de partículas com tamanho nominal de 20 μm ou maiores. Placas de alta eficiência têm espessura de 100 μm e partículas de diâmetro de 5 μm ou menos. Placas de alta eficiência, como seu nome indica, proporcionam separações mais nítidas em tempos menores. Assim, uma placa convencional tipicamente apresentará 2.000 pratos teóricos em 12 cm, com tempo de corrida de 25 min. As figuras correspondentes para uma placa de alta eficiência têm 4.000 pratos teóricos em 3 cm, requerendo 10 min para a corrida. As placas de alta eficiência sofrem a desvantagem de terem capacidade de amostra significativamente menores.

Aplicação de amostra

A aplicação da amostra é talvez o aspecto mais crítico da cromatografia em camada delgada, principalmente para medidas quantitativas. Usualmente, a amostra, como solução 0,01 a 0,1%, é aplicada como uma mancha de 1 a 2 cm na borda da placa. Para melhor eficiência na separação, a mancha deve ter um diâmetro mínimo – cerca de 5 mm para trabalhos qualitativos e menores para análise quantitativa. Para soluções diluídas, são usadas três ou quatro aplicações repetidas, com secagem entre elas.

A aplicação manual de amostras é feita tocando um tubo capilar contendo a amostra em uma placa ou usando uma seringa hipodérmica. São oferecidos comercialmente vários aplicadores mecânicos, que aumentam a precisão e exatidão da aplicação da amostra.

Corrida da Placa

A *corrida da placa* é o processo no qual a amostra é carregada através da fase estacionária por uma fase móvel, analogamente à eluição em cromatografia líquida. O modo mais comum de correr uma placa é colocar uma gota da amostra próximo de uma borda e marcar esta posição com um lápis. Depois de o solvente da amostra evaporar, a placa é colocada em um recipiente fechado, saturado com vapores do solvente que faz a corrida. Uma extremidade da placa é imersa no solvente responsável pelo desenvolvimento, cuidando-se para evitar o contato direto entre a amostra e o solvente (Figura 28-30). O solvente desloca-se placa acima, por ação de capilaridade entre as partículas finas. Conforme ultrapassa o ponto de aplicação da amostra, ele a dissolve e a carrega placa acima, com a amostra se distribuindo entre o solvente que se move e a fase estacionária. Depois que o

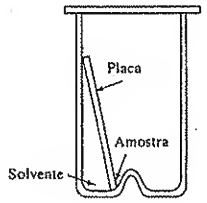


Figura 28-30 Uma câmara de corrida típica.

solvente atravessou a metade ou dois terços do comprimento da placa, esta é removida do recipiente e seca. As posições dos componentes são então determinadas de alguma forma.

Localizando Analitos nas Placas

São empregados vários métodos para localizar componentes de amostra depois da separação. Dois métodos comuns, que podem ser aplicados à maioria das misturas orgânicas, envolvem a aplicação de um nebulizador com solução de iodo ou ácido sulfúrico pois ambos reagem com compostos orgânicos resultando em produtos escuros. Vários reagentes específicos (como a ninidrina) são usados para localizar espécies separadas.

Um outro método de detecção está baseado na incorporação de um material fluorescente na fase estacionária. Depois do desenvolvimento, a placa é examinada sob luz ultravioleta. Os componentes da amostra extinguem a fluorescência do material de modo que toda a placa fluoresce, exceto o local onde estão localizados os componentes não-fluorescentes da amostra.

A Figura 28-31 contém um desenho idealizado mostrando o aspecto de uma placa após a corrida. A amostra 1 continha dois componentes enquanto a amostra 2 continha um. Freqüentemente, as manchas sobre uma placa real contêm uma cauda, dando manchas que não são simétricas como as da figura.

28H-3 Características de Eficiência das Placas de Camada Delgada

A maioria dos termos e relações deduzidos para cromatografia em coluna na Seção 26B, com ligeiras modificações, pode ser aplicada também na cromatografia em camada delgada. Um novo termo, o *fator de* atraso ou o fator R_F, é necessário.

O Fator de Atraso

O cromatograma de camada delgada para um único soluto está mostrado no cromatograma 2 da Figura 28-31. O fator de atraso para este soluto é dado por

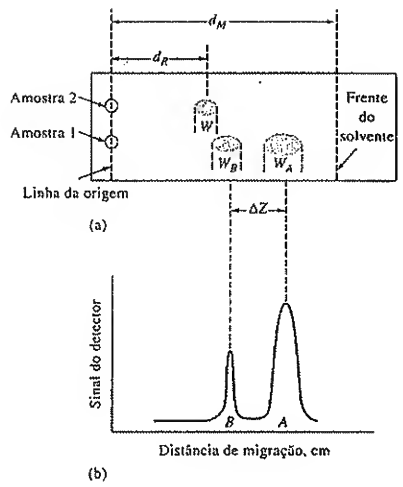


Figura 28-31 Cromatogramas em camada delgada.

$$R_F = \frac{d_R}{d_M} \tag{28-12}$$

onde d_R e d_M são as distâncias lineares medidas a partir da linha de origem. Os valores de R_F podem variar de 1 para solutos que não estão atrasados até um valor que se aproxima de zero. Deve-se notar que, se as manchas não são simétricas, como na Figura 28-31, a medida de d_R está baseada na posição do máximo de intensidade.

O Fator de Retenção

Todas as equações na Tabela 26-5 são facilmente adaptadas à cromatografia em camada delgada. Para aplicar essas equações, é necessário apenas relacionar d_R e d_M, como definido na Figura 28-31, com t_R e t_M, definidos na Figura 26-4 (página 602). Para chegar a estas relações, considere um único soluto que aparece no cromatograma 2 na Figura 28-31. Neste caso, t_M e t_R correspondem aos tempos necessários para a fase móvel e o soluto se deslocarem até uma distância fixa – neste caso, d_R. Para a fase móvel, esse tempo é igual à distância dividida pela sua velocidade linear u, ou

$$t_M = d_R/u \tag{28-13}$$

Entretanto, o soluto não atinge esse mesmo ponto até que a fase móvel tenha se deslocado pela distância d_M. Portanto,

$$t_R = d_M/u \tag{28-14}$$

A substituição das Equações 28-13 e 28-14 na Equação 26-8 resulta em:

$$k' = \frac{d_M - d_R}{d_R} \tag{28-15}$$

O fator de retenção k' também pode ser expresso em termos do fator de *atraso*, reescrevendo-se a Equação 28-15 na forma

$$k' = \frac{1 - d_R/d_M}{d_R/d_M} = \frac{1 - R_F}{R_F} \tag{28-16}$$

Fatores de retenção deduzidos deste modo podem ser usados para desenvolvimento de métodos para cromatografia em coluna, como descrito na Seção 28D-2. Entretanto, a obtenção de fatores de retenção a partir de cromatografia em camada delgada é normalmente mais simples e rápida do que a obtenção de dados de experimentos em coluna.

Altura de Pratos

As alturas aproximadas dos pratos também podem ser deduzidas para um dado tipo de fase estacionária por medidas de cromatografia em camada delgada. Assim, para a amostra 2 na Figura 28-31, a contagem de pratos é dada pela equação

$$N = 16\left(\frac{d_R}{W}\right)^2 \tag{28-17}$$

onde d_R e W são definidos na figura. A altura do prato é dada por

$$H = d_R/N \tag{28-18}$$

28H-4 Aplicações de Cromatografia em Camada Delgada

Cromatografia em Camada Delgada Qualitativa

Os dados de um único cromatograma usualmente não fornecem informações suficientes para permitir a identificação de várias espécies presentes em uma mistura devido à variação dos valores de R_F com o tamanho da amostra, a placa de camada delgada e as condições durante a realização do experimento. Além disso, sempre existe a possibilidade de dois solutos bastante diferentes apresentarem valores de R_F idênticos ou próximos, em um dado conjunto de condições.

Variáveis que Influenciam R_F. Na melhor das hipóteses, os valores de R_F podem ser reproduzidos com dois algarismos significativos. Entre várias placas, valores com um algarismo significativo podem ser um critério válido de precisão. Os fatores mais importantes que determinam a magnitude de R_F incluem espessura da fase estacionária, conteúdo de umidade das fases móvel e estacionária, temperatura, grau de saturação da câmara de corrida com fase vapor móvel e tamanho de amostra. O controle completo dessas variáveis geralmente não é prático. Entretanto, com freqüência pode-se fazer melhorias parciais de seus efeitos, empregando-se um fator de retenção relativo R_X em vez de R_F, onde

$$R_X = \frac{\text{distância percorrida pelo analito}}{\text{distância percorrida por substância-padrão}}$$

Uso de Substâncias Autênticas. Um método que freqüentemente viabiliza uma tentativa de identificação dos componentes de uma amostra é aplicar, na placa, a amostra desconhecida e soluções de amostras das espécies purificadas que talvez estejam presentes. A coincidência dos valores de R_F de uma mancha da amostra desconhecida com a de um padrão fornece forte evidência da identidade de um dos componentes da amostra (veja Figura 28-32). Entretanto, a confirmação é sempre necessária. Um teste de confirmação conveniente é repetir o experimento com diferentes fases estacionárias e móveis e também com diferentes reagentes para a visualização.

Métodos de Eluição. A identidade das espécies separadas do analito também pode ser confirmada ou determinada por técnica de raspagem e dissolução. Neste caso, a área que contém o analito é raspada da placa com uma lâmina ou espátula e o conteúdo é coletado sobre um pedaço de papel impermeável. Depois da transferência para um tubo de ensaio ou outro recipiente, o analito é dissolvido com o solvente adequado e separado da fase estacionária por centrifugação ou filtração. A identificação é, então, feita por técnicas como espectrometria de massa, ressonância nuclear magnética ou espectroscopia no infravermelho.

Cromatografia Planar Bidimensional. A Figura 28-33 ilustra a separação de aminoácidos de uma mistura que correu em

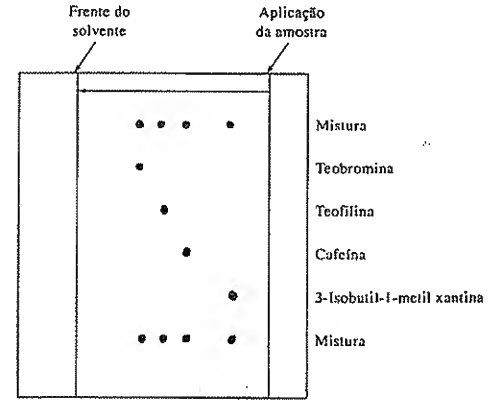


Figura 28-32 Separação de derivados de xantina em placa de fase reversa C18. Fase móvel: metanol/K_2HPO_4 0,1 M (55:45 v/v). Detecção: vapor de iodo. Tempo de corrida: 1 hora, valores de R_F: teobromina 0,68; teofilina 0,56; cafeína 0,44; 3-isobutil-metil xantina 0,21.

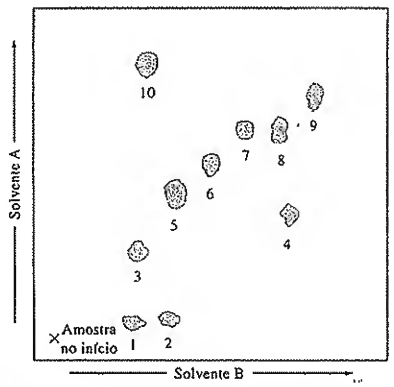


Figura 28-33 Cromatograma em camada delgada bidimensional (sílica gel) de alguns aminoácidos. Solvente A: tolueno/2-cloroetano/piridina. Solvente B: clorofórmio/ácool benzílico/ácido acético. Aminoácidos: (1) ácido aspártico, (2) ácido glutâmico, (3) serina, (4) β-alanina, (5) glicina, (6) alanina, (7) metionina, (8) valina, (9) isoleucina e (10) cisteína.

duas dimensões. A amostra foi colocada em um canto de uma placa quadrada e correu na direção ascendente com o solvente A. Este solvente foi, então, removido por evaporação, a placa sofreu rotação de 90 graus, e a seguir foi feita a corrida ascendente com o solvente B. Depois da remoção do solvente, as posições dos aminoácidos foram determinadas por vaporização com ninidrina, um reagente que forma um produto cor de rosa a púrpura com aminoácidos. As manchas foram identificadas por comparação de suas posições com as dos padrões.

Análise Quantitativa

Uma avaliação semiquantitativa da quantidade de componentes presentes na amostra pode ser obtida comparando-se a área da mancha com a de um padrão. Dados melhores podem ser obtidos raspando-se a mancha da placa, extraindo o analito da fase estacionária sólida e medindo-se o analito por um método físico ou químico apropriado. Em um terceiro método, um densitômetro de varredura pode ser empregado para medir a radiação emitida pela mancha por fluorescência ou por reflexão.

28I QUESTÕES E PROBLEMAS

28-1 Liste os tipos de substâncias às quais são mais aplicáveis os seguintes tipos de cromatografia:
(a) gás-líquido
(b) partição líquida
(c) partição em fase reversa
(d) troca iônica
(e) permeação em gel
(f) filtração em gel
(g) gás-sólido
(h) adsorção líquida
(i) par iônico

28-2 Descreva três métodos genéricos para melhorar a resolução na cromatografia de partição.

28-3 Descreva um modo de manipular o fator de retenção de um soluto na cromatografia de partição.

28-4 Como pode ser manipulado o fator de separação para (a) cromatografia gasosa e (b) cromatografia líquida?

28-5 No preparo de um gradiente de benzeno/acetona para HPLC em coluna de alumina, é desejável aumentar ou diminuir a proporção de benzeno conforme a coluna é eluída?

28-6 Defina os seguintes termos:
(a) borbulhamento
(b) eluição isocrática
(c) eluição com gradiente
(d) injeção por fluxo interrompido
(e) fase estacionária pelicular
(f) alargamento extra-coluna
(g) fase estacionária no modo reverso
(h) fase estacionária no modo normal

(i) detector de propriedades do sistema como um todo (não-seletivos)
(j) detector de propriedade do solvente (seletivos)
(k) micelas de eletroforese

28-7 O que significa o intervalo de resposta linear de um detector?

28-8 O que é uma pré-coluna em cromatografia de partição?

28-9 De que modo são similares a cromatografia de partição em fase normal e a cromatografia de adsorção?

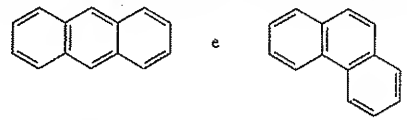
28-10 Liste as características desejáveis de detectores para HPLC.

28-11 Descreva algumas técnicas que são usadas na interface de um cromatógrafo de líquido com um espectrômetro de massa.

28-12 Liste as diferenças nas propriedades e regras das fases móveis em cromatografia líquida e gasosa. Como estas diferenças influem nas características dos dois métodos?

28-13 Em uma coluna de partição de fase normal, encontrou-se um soluto com tempo de retenção de 29,1 min, enquanto a amostra não-retida tinha tempo de retenção de 1,05 min quando a fase móvel era 50% em volume de clorofórmio e 50% de *n*-hexano. Calcule (a) k' para o soluto e (b) uma composição de solvente que traga k' a um valor em torno de 10.

28-14 A mistura de solventes no Problema 28-13 não permite uma separação satisfatória dos dois solutos. Sugira como a fase móvel deve ser alterada para melhorar a resolução.

28-15 Sugira um tipo de cromatografia líquida que seja adequada para separar
(a)  e
(b) CH_3CH_2OH e $CH_3CH_2CH_2OH$.
(c) Ba^{2+} e Sr^{2+}.
(d) C_4H_9COOH e $C_5H_{11}COOH$.
(e) Glicosídeos de alta massa molecular.

28-16 O que é uma coluna supressora e por que é empregada?

28-17 Em uma coluna de sílica gel, encontrou-se um composto com tempo de retenção de 28 min quando a fase móvel era tolueno. Que solvente, tetracloreto de carbono ou clorofórmio, aparentemente diminuiria o tempo de retenção? Explique.

28-18 Para uma separação de fase normal, preveja a ordem da eluição de:
(a) *n*-hexano, *n*-hexanol, benzeno.
(b) acetato de etila, éter dietílico, nitrobutano.

28-19 Para uma separação em fase reversa, preveja a ordem de eluição dos solutos no Problema 28-18.

28-20 Estime a constante de distribuição dos compostos B e C na Figura 28-27 se o volume de retenção do composto A era 5,1 mL e do composto D era 14,2 mL.

28-21 O que é um cromatograma de massa e como pode ser obtido?

28-22 Verificou-se que dois picos cromatográficos têm larguras médias de 9 s com vazões de 2,5 mL/min. Qual o volume máximo de amostra que pode ser tomado se a perda de resolução deve ser menor que (a) 5% e (b) 20%?

Capítulo
29

Cromatografia e Extração em Fluido Supercrítico

Durante as duas últimas décadas, duas novas técnicas baseadas no uso de fluidos supercríticos foram desenvolvidas e prometem ter papel importante na análise de amostras ambientais, biomédicas e de alimentos. Esses novos métodos são a ***cromatografia em fluido supercrítico*** *(em inglês, SFC – supercritical fluid chromatography) e a* ***extração em fluido supercrítico*** *(em inglês, SFE – supercritical fluid extraction). Equipamentos para essas técnicas foram comercializados durante a última década e o uso de ambas parece estar crescendo rapidamente na comunidade analítica. Neste capítulo, descrevemos a teoria, a instrumentação e as aplicações de ambos os métodos.*

29A PROPRIEDADES DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

A *temperatura crítica* de uma substância é a temperatura acima da qual não pode existir uma fase líquida distinta, independentemente da pressão. A pressão de vapor de uma substância na sua temperatura crítica é a sua *pressão crítica*. Nas temperaturas e pressões acima da temperatura e pressão críticas (*o ponto crítico*), uma substância é chamada de *fluido supercrítico*. Fluidos supercríticos têm densidades, viscosidades e outras propriedades que são intermediárias entre as da substância nos seus estados líquido e gasoso. A Tabela 29-1 compara certas propriedades de fluidos supercríticos com as de líquidos e gases típicos. As propriedades escolhidas são aquelas importantes em extração e cromatografia líquida, gasosa e em fluido supercrítico.

A Tabela 29-2 lista as propriedades de quatro de cerca de vinte compostos empregados como fase móvel em cromatografia em fluido supercrítico. Observe que suas temperaturas críticas e as pressões nessas temperaturas estão bem dentro das condições de operação comum de HPLC.

Uma propriedade importante de fluidos supercríticos, relacionada com suas altas densidades (0,2 a 0,5 g/cm^3), é a acentuada habilidade de dissolver moléculas grandes e não-voláteis. Por exemplo, dióxido de carbono supercrítico dissolve de imediato *n*-alcanos contendo de 5 a mais de 30 átomos de carbono, di-*n*-alquilftalatos nos quais os grupos alquila contêm de 4 a 16 átomos de carbono e vários hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com vários anéis. Deve-se destacar que alguns processos industriais importantes estão baseados na alta solubilidade de espécies orgânicas em dióxido de carbono supercrítico. Por exemplo, este meio foi empregado para extrair cafeína de grãos de café para produção de café descafeinado e para extração de nicotina de tabaco.

Uma segunda propriedade importante de muito fluidos supercríticos é que os analitos dissolvidos podem ser facilmente recuperados simplesmente permitindo-se que as soluções entrem em equilíbrio com a atmosfera, em temperaturas relativamente baixas. Assim, um analito dissolvido em dióxido de carbono supercrítico, o solvente mais comumente usado, pode ser recuperado pela simples redução da pressão, deixando-se o fluido evaporar nas condições do ambiente do laboratório. Essa propriedade é particularmente importante com analitos termicamente instáveis. Uma outra vantagem de muitos fluidos supercríticos é que são substâncias baratas, inócuas e não-tóxicas, que podem evaporar na atmosfera sem danos ao meio ambiente. Fluido supercrítico de dióxido de carbono é especialmente atraente para extrações e cromatografia. Finalmente, fluidos supercríticos têm a vantagem das difusividades de soluto serem uma ordem de magnitude maiores e as viscosidades serem uma ordem de magnitude menores do que as dos solventes líquidos. Como mostraremos, essas duas últimas vantagens são importantes em extração e na cromatografia em fluido supercrítico.

TABELA 29-1 Comparação de Propriedades de Fluidos Supercríticos com Líquidos e Gases (todos os dados são de apenas uma ordem de magnitude)

	Gás (CNTP)	Fluido Supercrítico	Líquido
Densidade (g/cm^3)	$(0{,}6–2)\times10^{-3}$	0,2–0,5	0,6–2
Coeficiente de difusão (cm^2/s)	$(1–4)\times10^{-1}$	10^{-3}–10^{-4}	$(0{,}2–2)\times10^{-5}$
Viscosidade (g cm^{-1} s^{-1})	$(1–3)\times10^{-4}$	$(1–3)\times10^{-4}$	$(0{,}2–3)\times10^{-2}$

29B CROMATOGRAFIA EM FLUIDO SUPERCRÍTICO (SFC)

A cromatografia em fluido supercrítico (SFC) é um híbrido da cromatografia gasosa e líquida que combina algumas das melhores características de cada uma.[1] Esta técnica é um importante terceiro tipo de cromatografia em coluna que começou a ser usado em muitos laboratórios acadêmicos, de controle e industriais. Em 1985, vários fabricantes de instrumentos começaram a oferecer equipamentos especificamente projetados para cromatografia em fluido supercrítico e, desde esta época, o seu uso tem se expandido a passos rápidos.

A cromatografia em fluido supercrítico é importante porque permite a separação e a determinação de um grupo de compostos que não são convenientemente tratados por cromatografia líquida ou gasosa. Estes compostos (1) são não-voláteis ou termicamente lábeis de modo que os procedimentos de cromatografia gasosa são inaplicáveis e (2) não contêm grupos funcionais que possibilitem a detecção por técnicas espectroscópicas ou eletroquímicas empregadas em cromatografia líquida. Chester estimou que até 25% de todos os problemas de separação enfrentados pelos químicos atualmente envolvem misturas contendo essas espécies intratáveis.[2]

29B-1 Variáveis de Instrumentação e de Operação

Como mencionado anteriormente, as pressões e temperaturas necessárias para a criação de fluidos supercríticos derivados de vários gases e líquidos comuns estão dentro dos limites de operação comum dos equipamentos de HPLC. Assim, como mostrado na Figura 29-1, os equipamentos para cromatografia em fluido supercrítico são similares em muitos aspectos aos instrumentos de HPLC descritos na Seção 28C. Entretanto, há duas importantes diferenças entre eles. Primeiro, é necessário um forno para termostatizar a coluna, similar ao usado em cromatografia gasosa (Seção 27B-3), para controle preciso da temperatura da fase móvel. Segundo, é usado um restritor, ou um dispositivo de contrapressão, para manter a pressão na coluna no nível desejado e converter o eluente de um fluido supercrítico a um gás para transferência para o detector. Um restritor típico para coluna tubular aberta de 50 a 100 μm consiste de um capilar de 2 a 10 cm de comprimento até 5 a 10 μm ligado diretamente na extremidade final da coluna. Alternativamente, o restritor pode ser parte integral da coluna e formado pelo seu estiramento em chama. O primeiro tipo permite o uso de restritores intercambiáveis com diferentes diâmetros internos, viabilizando a variação de vazão a uma dada pressão de bombeamento.

Como mostrado na Figura 29-1, um instrumento comercial para SFC é comumente equipado com um ou mais microprocessadores para controlar as variáveis do instrumento, como pressão de bombeamento, temperatura do forno e desempenho do detector.

[1] Para revisões desta técnica, veja M. D. Palmieri, *J. Chem. Educ.*, 1988, *65*, A254; 1989, *66*, A141; P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 593A; R. D. Smith, B. W. Wright, and C. R. Yonker, *Anal. Chem.*, 1988, *60*, 1323A; M. L. Lee and K. E. Markides, *Science*, 1987, *235*, 1342. Para uma monografia sobre o assunto, veja *Supercritical Fluid Chromatography*, R. M. Smith, Ed. London: The Royal Society of Chemistry, 1988; C. M. White, *Modern Supercritical Fluid Chromatography*. Heidelberg, FRG: Alfred Huethig Verlag, 1988.

[2] T. L. Chester, *J. Chromatogr. Sci.*, 1986, *24*, 226.

TABELA 29-2 Propriedades de Alguns Fluidos Supercríticos*

Fluido	Temperatura Crítica, °C	Pressão Crítica, atm	Densidade no Ponto Crítico, g/mL	Densidade a 400 atm, g/mL
CO_2	31,3	72,9	0,47	0,96
N_2O	36,5	71,7	0,45	0,94
NH_3	132,5	112,5	0,24	0.40
n-Butano	152,0	37,5	0,23	0.50

*De M. L. Lee and K. E. Markides, *Science*, 1987, *235*, 1345; com permissão.

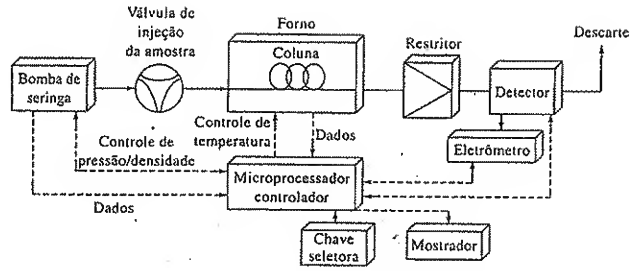


Figura 29-1 Representação esquemática de um instrumento para cromatografia em fluido supercrítico.

Efeitos da Pressão

Mudanças na pressão em cromatografia em fluido supercrítico têm um pronunciado efeito sobre a capacidade, ou fator de retenção, k'. Esse efeito é uma conseqüência do aumento da densidade da fase móvel com aumento de pressão. Esse aumento na densidade causa um aumento no poder do solvente da fase móvel, o que encurta o tempo de eluição dos eluentes. Como um exemplo do efeito do aumento de pressão, verificou-se que, quando a pressão do dióxido de carbono em uma coluna empacotada é aumentada de 70 para 90 atm, o tempo de eluição para o hexadecano diminui de 25 para 5 min. Esse efeito é geral e produz resultados análogos aos obtidos com eluição com gradiente em cromatografia líquida e gasosa. A Figura 29-2 ilustra a melhora nos cromatogramas realizados com programação de pressão. Os perfis de pressão mais comuns usados em cromatografia em fluido supercrítico são geralmente constantes (isobárico) por um dado período de tempo, seguido de um aumento linear ou assintóptico para a pressão final.

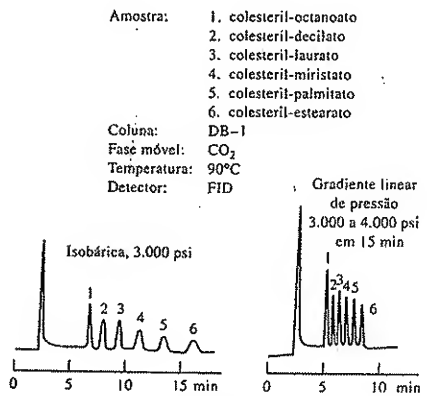


Figura 29-2 Efeito da programação da pressão em cromatografia em fluido supercrítico (*cortesia da Brownlee Labs., Santa Clara, CA*)

Fases Estacionárias

Ambas as colunas, a tubular aberta e a empacotada, são usadas em SFC, embora atualmente a primeira seja favorecida. As colunas tubulares abertas são similares às colunas de sílica fundida descritas na Seção 27C-1 com revestimento interno de vários tipos de siloxanos ligados e com ligações cruzadas. Os comprimentos das colunas são normalmente de 10 a 20 m e os diâmetros internos de 0,05 a 0,10 mm. A espessura do filme varia de 0,05 a 1 μm. Colunas empacotadas, similares às usadas em cromatografia líquida de partição também são empregadas em SFC. Essas colunas variam no diâmetro de 0,5 mm ou menos até 4,6 mm com diâmetro de partícula variando de 3 a 10 μm. Os revestimentos são similares aos usados em HPLC de partição.

Fases Móveis

A fase móvel mais usada em cromatografia em fluido supercrítico é dióxido de carbono. É um excelente solvente para várias moléculas orgânicas não-polares. Além disso, transmite no ultravioleta, é inodoro, não-tóxico, disponível e excepcionalmente barato, comparando com outras fases móveis cromatográficas. A temperatura crítica do dióxido de carbono de 31°C e a sua pressão crítica de 72,9 atm permitem uma ampla seleção de temperaturas e pressões sem exceder os limites de operação dos equipamentos modernos de HPLC. Em algumas aplicações, particularmente com analitos polares, modificadores orgânicos polares, como o metanol, são introduzidos em pequenas concentrações (≈ 1%) para modificar os valores de α dos analitos.

Várias outras substâncias servem como fases móveis em cromatografia supercrítica, incluindo etano, butano, óxido nitroso, diclorodifluorometano, éter dietílico, amônia e tetraidrofurano.

Detectores

Uma vantagem importante da SFC sobre a HPLC é que o detector de ionização por chama da cromatografia gasosa pode ser empregado. Como indicado na Seção 27B-4, esse detector apresenta uma *resposta universal* a compostos orgânicos, é altamente sensível e causa poucos problemas. Os espectrômetros de massa são mais facilmente adaptados como detectores à SFC que à HPLC. Vários detectores usados em cromatografia líquida funcionam muito bem com SFC, inclusive detectores de absorção no ultravioleta e no infravermelho, de emissão de fluorescência, termoiônico e fotométrico de chama.

29B-2 Comparação de Cromatografia Supercrítica com Outros Tipos

Os dados nas Tabelas 29-1 e 29-2 revelam que várias propriedades de fluidos supercríticos são intermediárias entre as dos gases e dos líquidos. Conseqüentemente, este novo tipo de cromatografia combina algumas das características tanto da cromatografia líquida quanto da gasosa. Por exemplo, como a cromatografia gasosa, a cromatografia em fluido supercrítico é inerentemente mais rápida do que a cromatografia líquida devido à viscosidade mais baixa que possibilita o uso de vazões mais altas. As velocidades de difusão em fluidos supercríticos são intermediárias entre as dos gases e dos líquidos. Em conseqüência, o alargamento de banda é maior com fluidos supercríticos do que com líquidos, mas menor do que com gases. Assim, as difusividades e viscosidades intermediárias dos fluidos supercríticos devem teoricamente resultar em separações mais rápidas do que as obtidas com cromatografia líquida acompanhada de um menor espalhamento de zona do que encontrado na cromatografia gasosa.

As Figuras 29-3 e 29-4 comparam as características de eficiência de uma coluna empacotada quando a eluição é feita com dióxido de carbono supercrítico e com uma fase móvel líquida convencional. Na Figura 29-3, vê-se que, na velocidade linear da fase móvel de 0,6 cm/s, a coluna supercrítica produz uma altura de prato de 0,013 mm enquanto a altura de prato com eluente líquido é três vezes maior, ou seja, 0,039 mm. Assim, observa-se uma redução na largura do pico de um fator $\sqrt{3}$. Alternativamente, há um ganho de 4 na velocidade linear para a altura de prato correspondente ao mínimo da curva de HPLC. Esse ganho poderia resultar na redução do tempo de análise por um fator 4. Essas vantagens estão refletidas nos dois cromatogramas mostrados na Figura 29-4.

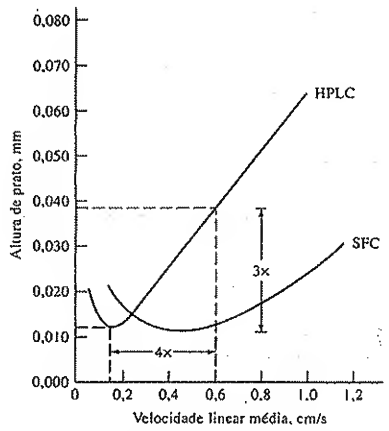


Figura 29-3 Características de eficiência de coluna de ODS (Octo-decil-silano) de 5 μm quando a eluição é feita com fase móvel convencional (HPLC) e com dióxido de carbono supercrítico (SFC) (*de D. R. Gere,* Application Note 800-3. *Hewlett-Packard Company, 1983; com permissão*)

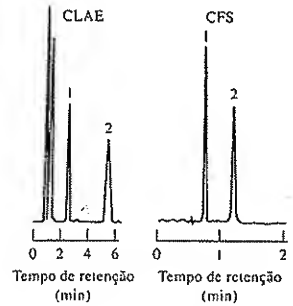


Figura 29-4 Comparação entre cromatogramas obtidos por cromatografia de partição convencional (HPLC) e cromatografia em fluido supercrítico (SFC). Coluna: 20 cm × 4,6 mm empacotada com fase reversa ligada de 10 μm. Analitos: (1) bifenil; (2) terfenil. Para HPLC, fase móvel: 65/35% CH_3OH/H_2O; vazão: 4 mL/min; velocidade linear: 0,55 cm/s; tamanho da amostra: 10 μL. Para SFC: fase móvel: CO_2; vazão: 5,4 mL/min; velocidade linear: 0,76 cm/s; tamanho da amostra: 3 μL (*de D. R. Gere, T. J. Stark and T. N. Tweeten,* Application Note 800-4. *Hewlett-Packard Company, 1983; com permissão*)

Vale a pena comparar o papel da fase móvel na cromatografia em fluido supercrítico, líquida e gasosa. Comumente, na cromatografia gasosa, a fase móvel serve apenas para uma finalidade – movimento da zona. Como vimos no Capítulo 28, na cromatografia líquida, a fase móvel proporciona não apenas o transporte de moléculas do soluto mas também as interações com solutos que influenciam os fatores de separação (α). Quando uma molécula se dissolve em um meio supercrítico, o processo é semelhante à volatilização mas a temperaturas muito mais baixas do que seriam normalmente usadas em cromatografia gasosa. Assim, em uma determinada temperatura, a pressão de vapor para uma molécula grande em um fluido supercrítico pode ser 10^{10} vezes maior do que na ausência do fluido. Em conseqüência, compostos de alta massa molecular, espécies termicamente instáveis, polímeros e moléculas biológicas grandes podem ser eluídas em uma coluna a temperaturas razoavelmente baixas. Interações entre as moléculas do soluto e as moléculas de um fluido supercrítico devem ocorrer para forçar a solubilidade neste meio. O poder do solvente é então uma função da composição química e da densidade do fluido. Portanto, ao contrário da cromatografia gasosa, existe a possibilidade de variar α alterando-se a fase móvel.

A Figura 29-5 compara as faixas de aplicação da cromatografia em fluido supercrítico (SFC) com cromatografia gasosa (CG), líquida de partição (CL) e de exclusão por tamanho (CET). Observe que a cromatografia em fluido supercrítico e a líquida são aplicáveis em faixas de massa molecular que são várias ordens de grandeza maiores do que em cromatografia gasosa. Como já foi observado anteriormente, a cromatografia de exclusão por tamanho pode ser aplicada a moléculas ainda maiores.

29B-3 Aplicações

Por ora, a cromatografia em fluido supercrítico tem sido aplicada a uma larga variedade de materiais, incluindo produtos naturais, drogas, alimentos, pesticidas e herbicidas, surfactantes, polímeros e aditivos poliméricos, combustíveis fósseis, explosivos e propelentes. As Figuras 29-6, 29-7 e 29-8 ilustram três aplicações típicas e diversas da SFC. A Figura 29-6 mostra a separação de uma série de oligômeros de dimetil-polissiloxano com variação de massa molecular de 400 a 700 Da. Esse cromatograma foi obtido usando capilar de 10 m × 100 μm de diâmetro interno, de sílica fundida revestida com filme de 0,25 μm de fenil-polissiloxano 5%. A fase móvel era CO_2 a 140°C e foi usada a seguinte programação de pressão: 80 atm por 20 min, então um gradiente linear de 80 a 280 atm a 5 atm/min. Foi usado um detector de ionização de chama.

A Figura 29-7 ilustra a separação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos extraídos com carvão ativo. A detecção ocorreu por fluorescência excitada em dois comprimentos de onda diferentes. Observe a seletividade proporcionada por essa técnica. O cromatograma foi obtido usando um capilar de 40 m × 50 μm de diâmetro interno, revestido com filme de 0,25 μm de fenil-polissiloxano 50%. A fase móvel era pentano a 210°C e foi usada a seguinte programação: densidade inicial da fase móvel mantida em 0,07 g/mL por 24 min e então a densidade variou assintopticamente até 0,197 g/mL.

A Figura 29-8 ilustra uma separação de oligômeros em uma amostra do surfactante não-iônico Triton X-100. A detecção envolveu a medida da corrente iônica total produzi-

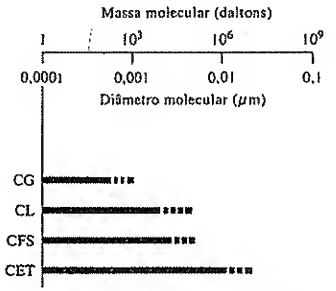


Figura 29-5 Faixas de massa molecular e de tamanho nas quais podem ser aplicadas várias técnicas de cromatografia de coluna (*de M. L. Lee and K. E. Markide*, Science, *1987*, 235; *com permissão*)

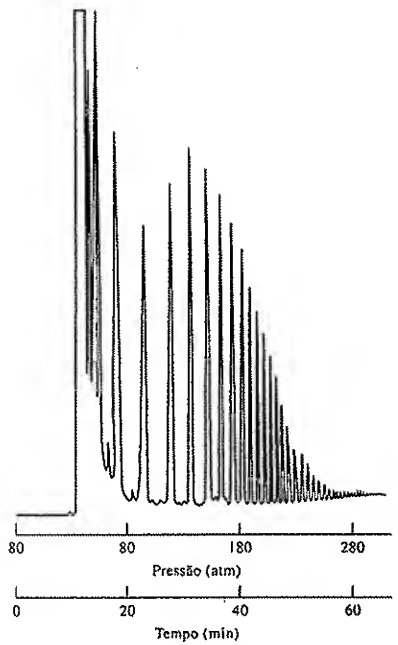


Figura 29-6 Separação de oligômeros de dimetil-polissiloxano por cromatografia em fluido supercrítico (*de C. M. White and R. K. Houck*, HRC & CC, *1986*, 9, 4; *com permissão*)

da por espectrometria de massa por ionização química. A fase móvel era dióxido de carbono contendo 1% em volume de metanol. A coluna era um capilar de 30 m revestido com filme de 1 μm de fenil-polissiloxano 5%. A pressão na coluna foi aumentada linearmente à razão de 2,5 bar/min.

Várias revisões de aplicações de cromatografia em fluido supercrítico estão disponíveis na literatura atual.[3]

29C EXTRAÇÃO EM FLUIDO SUPERCRÍTICO (SFE)

Freqüentemente a análise de materiais complexos requer como passo preliminar a separação do analito ou analitos da matriz da amostra. Idealmente, um método de separação analítica deve ser rápido, simples e barato; deve permitir recuperação quantitativa do analito sem perda nem degradação; deve gerar uma solução do analito que seja suficientemente concentrada para permitir que a medida final seja

[3] T. L. Chester and J. D. Pinkston. *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 394R; M. D. Palmieri, *J. Chem. Educ.*, 1989, *66*, A141; C. M. White and R. K. Houk, *HRC & CC*, 1986, *9*(1), 4.

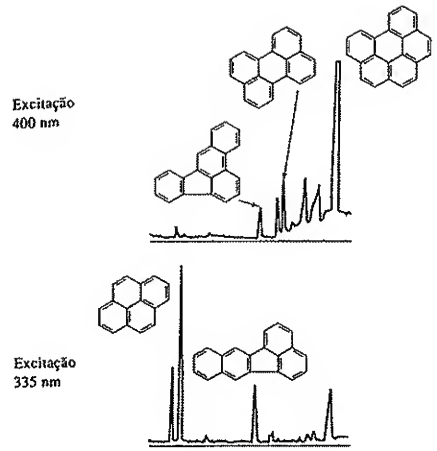


Figura 29-7 Porções de cromatogramas em fluido supercrítico de policiclos aromáticos, extraídos com carvão ativo, ilustrando a seletividade obtida com fluorescência por excitação em dois comprimentos de onda (*de C. M. White and R. K. Houck*, HRC & CC, *1986*, 9, 4; *com permissão*)

feita sem necessidade de concentrá-la e deve produzir pouca ou nenhuma necessidade de descarte.

Por muitos anos, um dos métodos mais comuns de fazer separações analíticas em amostras complexas ambientais, farmacêuticas, de alimentos e de petróleo esteve baseado na extração das amostras com solventes orgânicos clorados ou hidrocarbonetos usando um extrator de Soxhlet. Infelizmente, com freqüência, extrações com líquidos falham em reunir os vários critérios de idealidade listados no parágrafo anterior. Usualmente, requerem várias horas ou mais para recuperação satisfatória do analito e, às vezes, nunca o fazem. O custo do solvente geralmente é alto. A solução dos vários analitos recuperados é, às vezes, tão diluida que é preciso concentrá-la após a extração. Degradação ou perda do analito assim como poluição atmosférica podem acompanhar a etapa da concentração.

A partir do início dos anos 1980, os químicos começaram a explorar o uso de fluidos supercríticos para a separação dos analitos da matriz de muitas amostras de interesse industrial e das agências governamentais porque o uso de reagentes deste tipo evitava muitos dos problemas da extração com líquidos orgânicos descritos nos parágrafos anteriores.[4]

[4] Para informações mais detalhadas sobre SFE, veja S. B. Hawthorne, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 633A; J. L. Hedrick, L. J. Mulcahey, and L. T. Taylor, *Mikrochim. Acta*, 1992, *108*, 115; L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 364A; *Supercritical Fluid Extraction and Its Use in Chromatographic Sample Preparation*, S. A. Westwood. Ed. Boca Raton: CRC Press, 1993; M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, and M. T. Tena, *Analytical Supercritical Fluid Extraction*. New York: Springer Verlag, 1994; L. T. Taylor, *Supercritical Fluid Extraction*. New York: Wiley, 1996.

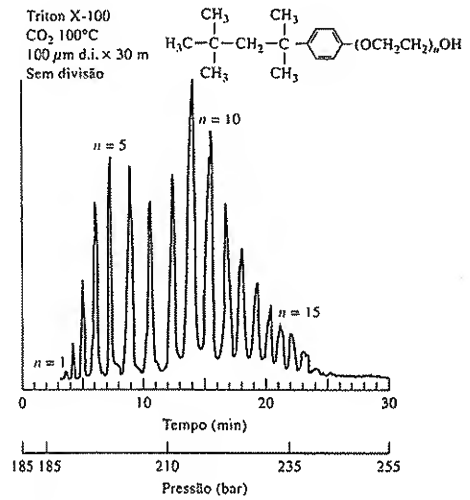


Figura 29-8 Cromatogramas para o surfactante não-iônico Triton X-100 com detecção de espectrometria de massa de corrente total (*reimpressa de R. D. Smith and H. R. Udseth*, Anal. Chem., *1987*, *59*, 17. *Copyright 1987 American Chemical Society*)

29C-1 Vantagens da Extração em Fluido Supercrítico

Nesta seção, listamos as diversas vantagens das extrações em fluidos supercríticos (SFE).

1. A SFE geralmente é rápida. A velocidade de transferência de massa entre uma amostra matriz e o fluido de extração é determinada pela velocidade de difusão de uma espécie no fluido e pela viscosidade do fluido – quanto maior a velocidade de difusão e menor a viscosidade, maior será a velocidade de transferência de massa. Como observado anteriormente, ambas variáveis favorecem mais os fluidos supercríticos do que os solventes líquidos típicos. Em conseqüência, as extrações em fluido supercrítico geralmente podem ser feitas em 10 a 60 minutos, enquanto que extrações com líquidos orgânicos podem requerer várias horas ou mesmo dias.
2. A força de solvente de um fluido supercrítico pode ser modificada por alterações na pressão e, em menor extensão, na temperatura. Ao contrário, a força de solvente de um líquido orgânico é essencialmente constante, independentemente das condições. Essa propriedade permite que as condições de extração em fluido supercrítico sejam otimizadas para uma dada classe de analitos.
3. Muitos fluidos supercríticos são gases nas condições ambiente. A recuperação dos analitos torna-se simples em comparação com líquidos orgânicos, que precisam ser

vaporizados por aquecimento, o que possibilita a decomposição dos analitos termicamente instáveis ou a perda de analitos voláteis. Ao contrário, um fluido supercrítico pode ser separado do analito simplesmente por diminuição da pressão. Alternativamente, a corrente do analito pode ser borbulhada em um pequeno frasco contendo um bom solvente para o analito, que o dissolverá em um pequeno volume de solvente.

4. Fluidos supercríticos são baratos, inertes e não-tóxicos. Podem ser descartados após a extração, deixando que ele se evapore na atmosfera.

29C-2 Instrumentação

A instrumentação para SFE pode ser relativamente simples como mostrado na Figura 29-9. Os componentes dos equipamentos incluem uma fonte do fluido, geralmente um tanque de dióxido de carbono; uma bomba de seringa com pressão de pelo menos 400 atm e vazão do fluido pressurizado de pelo menos 2 mL/min; uma válvula para controlar o fluxo do fluido crítico na célula de extração aquecida com capacidade de alguns mL; uma válvula de saída que leva a um restritor de fluxo que despressuriza o fluido e o transfere para o dispositivo de coleta. Nos equipamentos mais simples, o restritor de fluxo é simplesmente um tubo capilar de 10 a 50 cm. Em equipamentos comerciais modernos e sofisticados, os restritores são variáveis e controlados manualmente ou automaticamente. Os fabricantes de equipamentos oferecem vários tipos de sistemas para SFE.[5]

Um sistema SFE pode ser operado de dois modos. No modo de *extração dinâmica*, a válvula entre a célula de extração e o restritor permanece aberta de modo que a amostra é suprida continuamente com fluido supercrítico fresco e o material extraído flui no recipiente de coleta no qual ocorre a despressurização. No modo de *extração estática*, a válvula entre a célula de extração e o restritor é fechada e a célula de extração é pressurizada em condições estáticas. Após um período adequado, a válvula de saída é aberta e o conteúdo da célula é transferido através do restritor por um fluxo dinâmico do fluido que vem da bomba. O modo dinâmico é mais usado do que o estático.

29C-3 Escolha do Fluido Supercrítico

Cerca de duas dúzias ou mais de fluidos supercríticos foram descritos como meio de extração mas, como em SFC, os mais usados são dióxido de carbono e dióxido de carbono contendo algum modificador orgânico. A escolha do melhor fluido é determinada por um certo número de variáveis incluindo a polaridade e a solubilidade dos analitos e os componentes da matriz, a natureza física da matriz, a concentração do analito, a umidade contida na amostra e considerações cinéticas.[6] Infelizmente, a teoria das extrações em fluidos supercríticos é atualmente imperfeita e as condições finais, na maioria dos casos, devem ser determinadas empiricamente. O dióxido de carbono tem sido o fluido escolhido na maioria dos estudos. É um excelente solvente de espécies não-polares, como alcanos e terpenos, e um meio extrator moderadamente bom para espécies moderadamente polares, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, bifenilas policloradas, aldeídos, ésteres, alcoóis, pesticidas organoclorados e gorduras. Geralmente, não é um bom meio extrator para compostos altamente polares a menos que seja modificado pela adição de modificadores também altamente polares, como metanol. Os modificadores podem ser introduzidos no sistema de extração por meio de uma segunda bomba ou por injeção de modificador na amostra, antes da extração.

Muitos modificadores podem ser usados para aumentar a polaridade do dióxido de carbono como fluido supercrítico, inclusive vários alcoóis de baixa massa molecular, carbonato de propileno, 2-metoxietanol, cloreto de metileno e alguns ácidos orgânicos. O mais comum é uma porcentagem baixa de metanol. A Figura 29-10 demonstra a melhor eficiência na presença de pequena quantidade de metanol na extração de vários materiais de amostras de solo.

[5] Veja F. Wach, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 369A.

[6] Para uma revisão sobre os efeitos destas variáveis, veja M. E. P. McNally, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 308A.

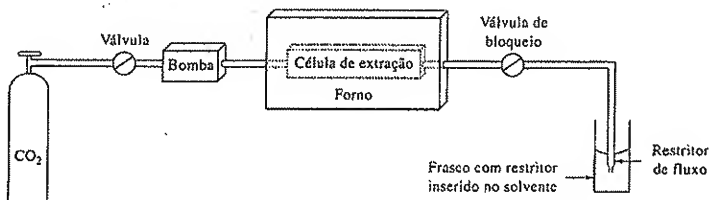


Figura 29-9 Um arranjo típico para extração em fluido supercrítico, fora de linha. A válvula de bloqueio é necessária para SFC estática, mas não para SFC dinâmica.

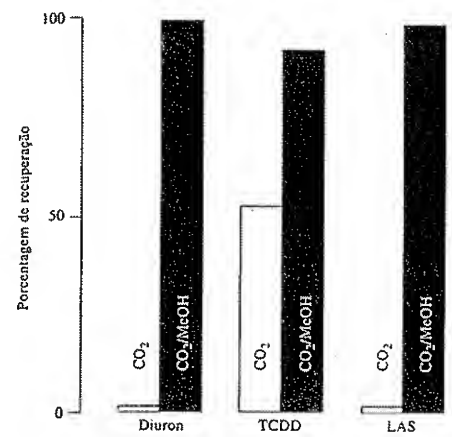


Figura 29-10 Comparação de eficiências de extrações obtidas usando CO_2 e CO_2 modificado com metanol. As amostras eram de solo. Todas as extrações foram feitas em 30 min. Diuron é um herbicida comum aromático substituído derivado de uréia. TCDD é 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-*p*-dioxina. LAS é o detergente linear alquilbenzenossulfonato.

29C-4 Extrações em Linha e Fora de Linha

Dois tipos de métodos são usados para coletar o analito depois da extração: *em linha* (em inglês, *on-line*) e *fora de linha* (em inglês, *off-line*). Na coleta fora de linha, que é a mais simples das duas, os analitos são coletados por imersão do restritor em alguns mililitros de solvente e deixando o fluido supercrítico gasoso escapar para a atmosfera (veja Figura 29-9). Os analitos podem também ser coletados sobre adsorventes, como sílica. Os analitos adsorvidos são então eluídos com pequeno volume de solvente líquido. Em qualquer caso, os analitos separados são identificados por métodos ópticos, eletroquímicos ou cromatográficos.

No método em linha, o efluente do restritor, após despressurização, é transferido diretamente para um sistema cromatográfico. Na maioria dos casos, este último é um cromatógrafo a gás ou um cromatógrafo operando com fluido supercrítico, embora ocasionalmente sejam usados equipamentos de cromatografia líquida. As principais vantagens do sistema em linha é a eliminação do manuseio da amostra entre a extração e a medida, e a melhora potencial da sensibilidade devido à não-diluição do analito.

29C-5 Aplicações Típicas da SFE

A última referência na nota de rodapé 4 lista mais de 100 aplicações analíticas de extrações em fluido supercrítico que apareceram na literatura entre 1988 e 1993. A maioria delas foram para análises de amostras ambientais. Outras aplicações têm sido feitas em análises de amostras de alimentos, biomédicas e industriais de vários tipos. A Tabela 29-3 apresenta algumas aplicações típicas de extrações em fluido supercrítico em linha e fora de linha.

TABELA 29-3 Algumas Aplicações Típicas de Extração em Fluido Supercrítico

Material	Analito*	FS	Tempo de Extração, min	Fora de Linha (1), em Linha (2)
Solos	Pesticidas	CO_2	20	1
Sedimentos de rios	HPA	CO_2/5% MeOH	120	1
Poeira urbana, fumaça	HPA	CO_2	15	2
Solo de leito ferroviário	FPC, HPA	CO_2/MeOH	45	1
Alimentos	Gordura	CO_2/MeOH	12	1
Goma de mascar, sabores	Aromas e fragrâncias	CO_2	10	2
Soro sangüíneo	Colesterol	CO_2	30	1
Carvão, cinzas	FPC, dioxinas	CO_2	15	2
Polímeros	Aditivos e oligômeros	CO_2	15	2
Tecido animal	Resíduos de drogas	CO_2	9	1

*HPA = hidrocarbonetos policicloaromáticos, FPC = bifenilas policloradas.

29D QUESTÕES E PROBLEMAS

29-1 Defina:
(a) temperatura crítica e pressão crítica de um gás.
(b) fluido supercrítico.

29-2 Quais propriedades de um fluido supercrítico são importantes em cromatografia?

29-3 Como os equipamentos de cromatografia em fluido supercrítico diferem dos de (a) HPLC e (b) CG?

29-4 Descreva o efeito da pressão sobre cromatogramas em fluido supercrítico.

29-5 Liste algumas das propriedades vantajosas de CO_2 supercrítico como fase móvel em separações cromatográficas.

29-6 Compare a cromatografia em fluido supercrítico com os métodos de cromatografia em coluna.

29-7 Preveja, para o dióxido de carbono supercrítico, o efeito que as seguintes alterações terão sobre o tempo de eluição em um experimento de SFC:
(a) Aumento da vazão (à temperatura e pressão constantes)
(b) Aumento da pressão (à temperatura e vazão constantes)
(c) Aumento da temperatura (à pressão e vazão constantes)

29-8 Para extrações em fluido supercrítico, diferencie entre:
(a) processos em linha e fora de linha.
(b) extrações estática e dinâmica.

29-9 Enumere as vantagens de extrações em fluido supercrítico sobre as extrações com líquidos.

29-10 Como geralmente são recuperados os analitos após uma extração em fluido supercrítico?

Capítulo
30

Eletroforese Capilar e Eletrocromatografia Capilar

*Este capítulo trata de dois métodos relativamente novos de separação, **eletroforese capilar** e **eletrocromatografia capilar**, que empregam um tipo de instrumentação comum. Ambos são efetuados em tubos capilares, preenchidos com tampão, com tipicamente 10 a 100 μm de diâmetro interno e 40 a 100 cm de comprimento. O tubo se estende entre dois reservatórios de soluções-tampão que também contêm eletrodos de platina. A amostra é introduzida na extremidade do tubo e um potencial de corrente contínua de 20 a 30 kV é aplicado entre os dois eletrodos durante a separação. Os analitos separados são observados por um detector localizado na extremidade do tubo oposta àquela usada para a introdução da amostra. A Figura 30-1 mostra um esquema de um instrumento típico que pode ser usado tanto para eletroforese capilar como para eletrocromatografia capilar.*

Apesar da similaridade no equipamento, os princípios sobre os quais se baseiam os dois métodos de separação são fundamentalmente diferentes. Com eletroforese capilar, as separações dependem das diferenças nas velocidades nas quais os íons do analito migram sob a influência de um campo elétrico. Assim, esta técnica é aplicável somente a analitos que sejam iônicos no meio tamponado contido no capilar, a eletrocromatografia capilar, por sua vez, é aplicável tanto a espécies iônicas como a espécies neutras. Neste caso, o fluxo eletroosmótico da solução-tampão atua como uma bomba para mover moléculas do analito através de uma segunda fase capaz de retenção variada das moléculas do analito. Assim, as separações são baseadas nas diferenças em equilíbrios de distribuição, como em HPLC. O bombeamento por fluxo eletroosmótico está descrito detalhadamente na Seção 30B-3.

*Neste capítulo, vamos considerar primeiramente os princípios das separações eletroforéticas, com ênfase particular na eletroforese capilar, e as aplicações desta técnica aos vários tipos de problemas analíticos. Voltaremos, então, aos dois tipos de eletrocromatografia, sendo que até agora o mais usado é a **cromatografia eletrocinética micelar**.*

30A UMA VISÃO GERAL DA ELETROFORESE[1]

A eletroforese é um método de separação baseado na diferença de velocidade de migração de espécies carregadas em uma solução-tampão através da qual tenha sido aplicado um campo elétrico de corrente contínua. Esta técnica de separação foi desenvolvida pelo químico sueco Arne Tiselius na década de 1930 para o estudo de proteínas de soro sangüíneo. Ele recebeu o Prêmio Nobel de 1948 por esse trabalho.

A eletroforese foi aplicada a vários problemas de separação analíticos difíceis: ânions e cátions inorgânicos, aminoácidos, catecolaminas, drogas, vitaminas, carboidratos, peptídeos, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos, polinucleotídeos e numerosas outras espécies.

Uma característica particular da eletroforese é a sua habilidade única de separar macromoléculas carregadas de interesse da indústria biotecnológica e de pesquisas em biologia e bioquímica. Por muitos anos, a eletroforese foi um poderoso método de separação de proteínas (enzimas, hormô-

[1] Para uma discussão mais extensa sobre eletroforese, veja J. W. Jorgenson, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 743A; A. T. Andrews, *Electrophoresis: Theory, Techniques, and Clinical Applications*. Cambridge: Oxford University Press, 1986; M. Melvin, *Electrophoresis*. New York: Wiley, 1987.

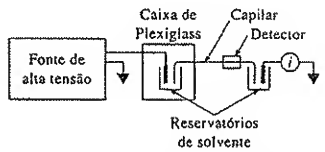


Figura 30-1 Esquema de um sistema para eletroforese capilar por zona.

nios, anticorpos) e de ácidos nucleicos (DNA, RNA) para a qual oferecia resolução sem igual. Por exemplo, para seqüenciar DNA, é necessário distinguir entre polinucleotídeos de cadeia longa com massa molecular variando de 200 a 500 e diferindo entre si por apenas um nucleotídeo. Apenas a eletroforese tem poder de resolução suficiente para lidar com este problema. O Projeto Genoma Humano é um projeto de larga escala com o objetivo de determinar a seqüência completa do DNA humano. As necessidades de separação para esse projeto são surpreendentes. Estima-se que o DNA humano contenha três bilhões de nucleotídeos. Entretanto, um laboratório moderno de seqüenciamento de DNA determina a seqüência de pouco menos que mil nucleotídeos em um dia inteiro.

Uma separação eletroforética é realizada injetando-se uma pequena quantidade de amostra em uma solução-tampão aquosa contida em um tubo estreito ou em um meio suporte poroso e plano, como papel ou gel semi-sólido. Um alto potencial de corrente contínua é aplicado ao longo do comprimento do tampão por meio de um par de eletrodos localizados nas duas extremidades. Esse potencial faz os íons da amostra migrarem em direção a um ou outro eletrodo. A velocidade de migração de uma dada espécie depende da sua carga e também do seu tamanho. As separações são, então, baseadas nas diferenças das relações carga-tamanho dos vários analitos em uma amostra. Quanto maior esta razão, mais rápido um íon migra no campo elétrico.

30A-1 Tipos de Eletroforese

As separações por eletroforese são feitas atualmente em dois formatos bastante diferentes: um é chamado *eletroforese em placa* e o outro *eletroforese capilar*. O primeiro é um método clássico que foi usado por muitos anos para separar espécies complexas, de alta massa molecular e de interesse bioquímico e biológico. As separações em placa são feitas sobre uma fina camada plana ou *placa* de gel poroso semi-sólido que contém uma solução-tampão aquosa nos seus poros. Essa placa geralmente tem dimensões de uns poucos centímetros de lado, como uma placa para cromatografia de camada delgada, e é capaz de separar várias amostras simultaneamente. As amostras são introduzidas como manchas ou faixas sobre a placa e um potencial de corrente contínua é aplicado através da placa por um certo tempo. Quando julga-se que a separação está completa, a corrente é interrompida e as espécies separadas são visualizadas como manchas, de modo análogo ao descrito para cromatografia em camada delgada na Seção 28H-2.

A eletroforese em placa é, atualmente, a ferramenta de separação mais usada por biólogos e bioquímicos. Monografias, livros-texto e revistas sobre ciências da vida usualmente contêm centenas de fotografias de placas de eletroforese. A eletroforese capilar, que é uma versão instrumental da eletroforese, foi desenvolvida e usada apenas a partir dos anos 1980 e tornou-se um importante método de separação usado por químicos e profissionais de ciências da vida. Em muitos casos, este novo método parece ser um substituto satisfatório da eletroforese em placa, com algumas vantagens importantes que serão descritas a seguir.

Neste capítulo, abordaremos pouco a eletroforese clássica em placa porque a literatura sobre esta técnica é tão vasta que está além do escopo deste livro. Além disso, a eletroforese em placa não é propriamente um método instrumental, enquanto que a eletroforese capilar o é. Discutiremos também a *eletrocromatografia* que é uma técnica híbrida de eletroforese e cromatografia líquida.

30A-2 A Base para as Separações por Eletroforese

A *velocidade de migração* v de um íon em centímetros por segundo em um campo elétrico é igual ao produto da intensidade do campo E (Vcm^{-1}) pela *mobilidade eletroforética* μ_e ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$). Isto é,

$$v = \mu_e E \qquad (30\text{-}1)$$

A mobilidade eletroforética é, por sua vez, proporcional à carga iônica do analito e inversamente proporcional aos fatores de atraso por atrito. O campo elétrico atua somente sobre os íons. Se duas espécies diferirem na carga ou nas forças de atrito, elas se separarão ao se moverem através do tampão. Espécies neutras não se separam. A força de atraso por atrito sobre o analito é determinada pelo tamanho e forma do íon e pela viscosidade do meio no qual este está migrando. Para íons de mesmo tamanho, quanto maior a carga, maior a força motriz e maior a velocidade de migração. Para íons de mesma carga, quanto menor o íon, menor o atrito e maior a velocidade de migração. A *relação carga-tamanho* do íon combina esses dois efeitos. Observe que, ao contrário da cromatografia, somente uma fase está envolvida em uma separação eletroforética.

30B ELETROFORESE CAPILAR

Mesmo sendo tão útil quanto a eletroforese convencional em placa tem sido e continua a ser, este tipo de separação por eletroforese é tipicamente lenta, trabalhosa, difícil de ser automatizada e não produz informação quantitativa muito precisa. Durante meados e final dos anos 1980, houve um crescimento explosivo da pesquisa e da aplicação de eletroforese feita em tubos capilares e também do aparecimento de numerosos equipamentos comerciais. A *eletroforese capilar* (em inglês, CE – *capillary electrophoresis*) faz separações com alta resolução e alta velocidade, em volumes de amostra excepcionalmente pequenos (0,1 a 10 nL, ao contrário da eletroforese em placa que requer amostras na faixa de μL). Adicionalmente, na saída do capilar, as espécies separadas são eluídas, de modo que detectores, como os de HPLC, podem ser usados, em vez da pouco eficiente técnica de manchas da eletroforese em placa.[2]

30B-1 Velocidade de Migração e Altura de Prato em Eletroforese Capilar

Como vimos na Equação 30-1, a velocidade de migração de um íon, v, depende da intensidade do campo elétrico aplicado. O campo elétrico, por sua vez, é determinado pela magnitude do potencial aplicado (V, em volts) e do comprimento L sobre o qual é aplicado. Assim,

$$v = \mu_e \cdot \frac{V}{L} \qquad (30\text{-}2)$$

Essa relação indica que é desejável aplicar potenciais altos para obter migração iônica e separação rápidas. Separações rápidas são desejáveis mas, ainda mais importante, é a obtenção de uma boa resolução. Então, é preciso examinar os fatores que determinam a resolução na eletroforese.

30B-2 Altura de Prato em Eletroforese Capilar

Em cromatografia, a difusão longitudinal e a resistência à transferência de massa contribuem para o alargamento de banda. Entretanto, uma vez que uma única fase está envolvida na eletroforese, somente a difusão longitudinal precisa ser considerada. Foi demonstrado para a eletroforese que o número de pratos (N) é dado por

$$N = \frac{\mu_e V}{2D} \qquad (30\text{-}3)$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto em $cm^2 s^{-1}$. Como a resolução aumenta com o número de pratos, é desejável aplicar potenciais altos para obter separações de alta resolução. Observe que, para a eletroforese, ao contrário da situação na cromatografia, o número de pratos não aumenta com o comprimento da coluna.

Com eletroforese em placa de gel, o aquecimento Joule limita a magnitude do potencial aplicado em cerca de 500 V. Aqui, aparece uma das vantagens do formato capilar em relação ao de placa. O comprimento longo e a seção transversal pequena do capilar faz com que a resistência da solução seja excepcionalmente alta. Como a dissipação de energia é inversamente proporcional à resistência, podem ser aplicados potenciais muito mais altos. Adicionalmente, a alta relação superfície-volume do capilar proporciona resfriamento eficiente. Em conseqüência desses dois fatores, o alargamento de banda devido à convecção causada por efeitos térmicos não ocorre em grande extensão. Potenciais de 20.000 a 60.000 V são comumente usados em eletroforese capilar e levam a melhoras correspondentes na velocidade e na resolução em relação ao que se observa no formato de placa. As larguras de picos de eletroforese capilar muitas vezes se aproximam do limite teórico estabelecido pela difusão longitudinal. A eletroforese capilar normalmente produz um número de pratos no intervalo de 100 mil a 200 mil em comparação com 5 mil a 20 mil pratos típicos na HPLC. Número de pratos da ordem de 3 milhões de pratos foram relatados em eletroforese capilar por zona de aminoácidos dansilatos[3] e 10 milhões foram relatados em eletroforese capilar de gel de polinucleotídeos[4].

30B-3 Fluxo Eletroosmótico

Quando um potencial alto é aplicado através de um tubo capilar contendo uma solução-tampão, usualmente ocorre um *fluxo eletroosmótico*, no qual o solvente migra em direção ao cátodo ou ao ânodo. A velocidade de migração pode ser apreciável. Por exemplo, verificou-se que um tampão de 50 mM e pH 8 flui através de um capilar de 50 cm em direção ao cátodo a aproximadamente 5 cm/min com potencial aplicado de 25 kV.[5]

Como mostrado na Figura 30-2, a causa do fluxo eletroosmótico é a dupla camada elétrica que se desenvolve na interface sílica/solução. Em pH acima de 3, a parede interna do capilar de sílica fica carregada negativamente devido à ionização de grupos silanóis superficiais (Si—OH). Cátions do tampão se agregam na dupla camada elétrica adjacente à superfície negativa do capilar de sílica. As propriedades da dupla camada elétrica estão descritas na Seção 22A-2. Os cátions na camada externa difusa da dupla camada são atraídos para o cátodo, ou seja, para o eletrodo negativo, e, como os cátions estão solvatados, eles arrastam o solvente com eles. Como mostrado na Figura 30-3, a eletroosmose provoca um fluxo de solução que tem perfil plano através do tubo, em vez de perfil parabólico como ocorre no fluxo causado pela pressão na cromatografia líquida. Como o perfil é essencialmente plano, o fluxo eletroosmótico não contribui de modo significativo para o alargamento de banda

[2] Para artigos de revisão sobre eletroforese capilar, veja J. W. Jorgenson, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 743A; A. G. Ewing, R. A. Wallingford, and T. M. Olefirowicz, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 292A; H. H. Lauer and J. B. Ooms, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *250*, 45. Para livros atuais, veja D. R. Baker, *Capillary Electrophoresis*. New York: Wiley, 1995; R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. New York: Academic Press, 1993; S. Y. Li, *Capillary Electrophoresis*. New York: Elsevier, 1992; *Capillary Electrophoresis*, P. Camilleri, Ed. Boca Raton: CRC Press, 1993; F. Foret, L. Krivankova, and P. Bocek, *Capillary Zone Electrophoresis*. New York: VCH, 1993.

[3] R. D. Smith, J. A. Olivares, N. T. Nguyen, and H. R. Udseth, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 436.

[4] A. Guttman, A. S. Cohen, D. N. Heiger, and B. L. Karger, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 137.

[5] J. D. Olechno, J. M. Y. Tso, J. Thayer, and A. Wainright, *Amer. Lab.*, **1990**, *22*(17), 51.

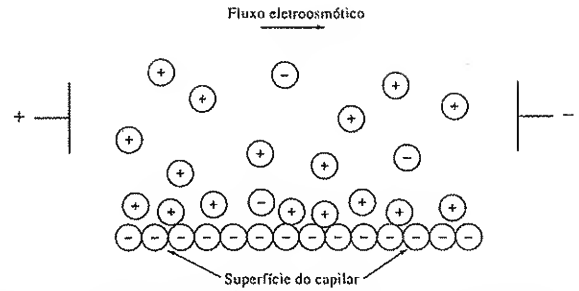


Figura 30-2 Distribuição de carga na interface sílica/capilar e fluxo eletroosmótico resultante (*de A. G. Ewing, R. A. Wallingford and T. M. Olefirowicz*, Anal. Chem, *1989*, 61, *294A*; *com permissão*)

do modo como o fluxo causado pela pressão o faz em cromatografia.

A velocidade de fluxo eletroosmótico é geralmente maior do que as velocidades de migração eletroforética dos íons individuais e efetivamente torna-se a bomba de fase móvel na eletroforese capilar por zona. Mesmo pensando que o analito migra de acordo com sua carga dentro do capilar, a velocidade de fluxo eletroosmótico é usualmente suficiente para varrer todas as espécies positivas, neutras e mesmo negativas para a mesma extremidade do capilar, de modo a serem detectadas quando passam por um ponto comum. O *eletroferograma* resultante tem o aspecto de um cromatograma.

A velocidade do fluxo eletroosmótico v é dada por uma equação similar à Equação 30-1. Isto é,

$$v = \mu_{eo}E \qquad (30\text{-}4)$$

Na presença de eletroosmose, a velocidade de um íon é a soma da sua velocidade de migração com a velocidade de fluxo eletroosmótico. Assim,

$$v = (\mu_e + \mu_{eo})E \qquad (30\text{-}5)$$

Observe que μ_e para um ânion tem sinal negativo.

Como resultado da eletroosmose, a ordem de eluição em uma separação eletroforética capilar típica é primeiro o cátion mais rápido, seguido sucessivamente pelos cátions mais lentos, então todos os neutros em uma única zona e finalmente o ânion mais lento seguido sucessivamente pelos ânions mais rápidos (veja Figura 30-4). Em alguns casos, a velocidade de fluxo eletroosmótico pode não ser grande o suficiente para ultrapassar a velocidade na qual os ânions estão se movendo para o ânodo e, neste caso, estas espécies movem-se para o ânodo.

É possível inverter a direção do fluxo eletroosmótico normal pela adição de um surfactante catiônico ao tampão. O surfactante adsorve na parede do capilar e a deixa positivamente carregada. Então, os ânions do tampão se agregam próximo da parede e são varridos em direção ao cátodo, ou seja, o eletrodo positivo. Este artifício é usado com freqüência para apressar a separação dos ânions.

A eletroosmose é desejável em alguns tipos de eletroforese capilar mas em outros não. O fluxo eletroosmótico pode ser eliminado recobrindo-se internamente o capilar com um reagente como trimetilclorossilano para eliminar os grupos silanol superficiais.

30B-4 Instrumentação para Eletroforese Capilar

Como mostrado na Figura 30-1, a instrumentação para eletroforese capilar é simples.[6] Um capilar de sílica fundida preenchido com solução-tampão, tipicamente com 10 a 100 μm de diâmetro interno e 40 a 100 cm de comprimento, estende-se entre dois reservatórios de solução-tampão que também contêm dois eletrodos de platina. A introdução da amostra é feita em uma extremidade e a detecção na outra. A polaridade da alta tensão pode ser como está indicada ou invertida para permitir a separação de ânions.

[6] Para uma revisão de equipamentos disponíveis no mercado para eletroforese capilar, veja C. Henry, *Anal. Chem.*, 1996, *64*, 747A.

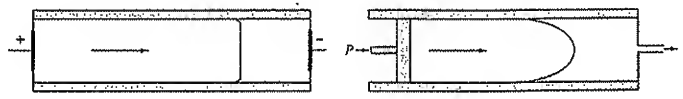


Figura 30-3 Perfis de fluxos de líquidos sob (a) pressão eletroosmótica e (b) pressão hidrodinâmica.

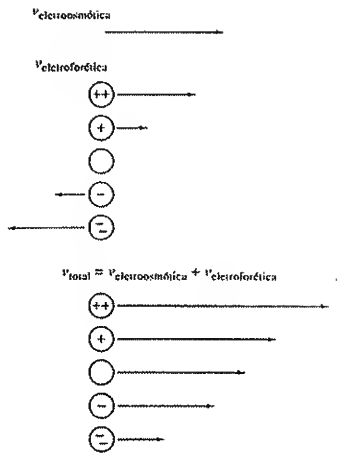


Figura 30-4 Velocidades na presença de fluxo eletroosmótico. O comprimento da flecha próxima de um íon indica a magnitude da sua velocidade. A direção da flecha indica a direção do movimento. O eletrodo negativo estaria à direita e o eletrodo positivo à esquerda desta seção da solução.

Embora a instrumentação seja conceitualmente simples, há grandes dificuldades experimentais na introdução da amostra e na detecção, devido aos volumes muito pequenos envolvidos. Uma vez que o volume de um capilar normal é da ordem de 4 a 5 μL, os volumes de injeção e detecção devem ser da ordem de alguns nanolitros ou menor.

Introdução da Amostra

Os métodos de introdução de amostra mais comuns são a injeção eletrocinética e a injeção por pressão. Com a injeção eletrocinética, uma extremidade do capilar e seu eletrodo são removidos do compartimento do tampão e colocados em um recipiente pequeno que contém a amostra. Um potencial é, então, aplicado por um tempo determinado, fazendo com que a amostra penetre no capilar por combinação de migração iônica e fluxo eletroosmótico. O terminal do capilar e o eletrodo são, então, colocados de volta na solução-tampão regular pelo tempo de separação. Essa técnica de injeção discrimina a injeção de quantidades maiores de íons com maior mobilidade em relação a íons mais lentos.

Com injeção por pressão, a extremidade do capilar usada para a introdução da amostra também é colocada momentaneamente em um pequeno recipiente que contém a amostra e uma diferença de pressão é então usada para dirigir a solução da amostra para o capilar. A diferença de pressão pode ser devido a aplicação de vácuo na extremidade do detector, por pressurização da amostra ou elevando a sua extremidade. A injeção de pressão não discrimina quanto à mobilidade do íon mas não pode ser usada em capilares preenchidos com gel.

Para a injeção eletrocinética e para a injeção por pressão, o volume injetado é controlado pela duração da injeção. Injeções de 5 a 50 nL são comuns e volumes abaixo de 100 pL têm sido relatados. Para um tampão com densidade e viscosidade próximas dos valores da água, uma diferença de altura de 5 cm por 10 s injeta cerca de 6 nL em um capilar de diâmetro interno de 75 μm.[7]

Ponteiras para microinjeção feitas de capilares com diâmetros muito pequenos permitem a obtenção de amostras de picolitros como de uma única célula ou subestruturas dentro de uma célula. Essa técnica tem sido usada para estudar aminoácidos e neurotransmissores de uma única célula.

Detecção

Como, na maioria dos tipos de eletroforese capilar, os analitos separados movem-se e passam por um ponto comum, os detectores são similares aos projetados para HPLC. Entretanto, encontra-se uma diferença no comportamento dos detectores, porque, na eletroforese capilar, cada íon migra em uma velocidade determinada pela sua mobilidade eletroforética. Assim, as bandas de analito passam pelo detector a diferentes velocidades, o que resulta em picos com áreas que dependem dos tempos de retenção. Ao contrário, em HPLC, todas as espécies passam pelo detector na velocidade da fase móvel e as áreas dos picos são independentes dos tempos de retenção. Normalmente, essa dependência com o tempo não preocupa.

A Tabela 30-1 lista os métodos de detecção publicados durante 1988 para eletroforese capilar. A segunda coluna da tabela lista limites de detecção representativos desses detectores.

Métodos de Absorbância. Detectores de fluorescência e de absorbância são largamente usados em eletroforese capilar, embora o segundo seja mais comum porque tem aplicação mais geral. Para manter o volume de detecção na escala de nL ou menor, a detecção é feita *na coluna*. Neste caso, uma pequena seção de revestimento protetor de poliimida é removida a partir da parte externa do capilar por queima, raspagem ou dissolução. Essa seção do capilar então serve como cela do detector. Infelizmente, o comprimento do caminho para essas medidas não é maior do que 50 a 100 μm, o que restringe os limites de detecção em termos de concentração. Entretanto, como esses volumes pequenos estão envolvidos, os limites de detecção de massa são iguais ou melhores do que os de HPLC.

Para melhorar a sensibilidade das medidas de absorbância, várias técnicas foram sugeridas para aumentar o comprimento do caminho das medidas. Três delas estão representadas na Figura 30-5. Uma delas está disponível no mercado e envolve a curvatura da extremidade do capilar

[7] J. D. Olechno, J. M. Y. Tso, J. Thayer, and A. Wainright, *Amer. Lab.*, 1990, *22*(18), 30.

TABELA 30-1 Modos de Detecção Desenvolvidos para Eletroforese Capilar[a]

Princípio de Detecção	Limite de Detecção Representativo[b] (mols detectados)
Espectrometria	
Absorção[c]	10^{-15}–10^{-13}
Fluorescência	
Derivação pré-coluna	10^{-17}–10^{-20}
Derivação na coluna	8×10^{-16}
Derivação pós-coluna	2×10^{-17}
Fluorescência indireta	5×10^{-17}
Lentes térmicas[c]	4×10^{-17}
Raman[c]	2×10^{-15}
Espectrometria de massa	1×10^{-17}
Eletroquímica	
Condutividade[c]	1×10^{-16}
Potenciometria	Não-publicado
Amperometria	7×10^{-19}
Radiometria[c]	1×10^{-19}

[a]De A. G. Ewing, R. A. Wallingford, and T. M. Olefirowicz. *Anal. Chem.*, 1989, *61*, 298A. Com permissão.
[b]Os limites de detecção citados foram determinados com ampla variedade de volumes de injeção, no intervalo de 18 pL a 10 nL.
[c]Limite de detecção de massa obtido a partir do limite de detecção de concentração, usando volume de injeção de 1 nL.

na forma de "z" como mostrado na Figura 30-5a, o que dá um caminho de 3 mm. Infelizmente, a melhora na sensibilidade com esta técnica é muito menor do que a esperada, provavelmente devido à focalização inadequada da luz.

A Figura 30-5b mostra um segundo estratagema para aumento do comprimento do caminho. Neste caso, um bulbo é formado próximo da extremidade do capilar. Na versão desta técnica disponível no mercado, o bulbo, para um capilar de 50 μm, tem diâmetro interno de 150 μm, gerando assim um aumento da ordem de três no comprimento do caminho óptico.

Um terceiro método para aumentar o comprimento do caminho da radiação por reflexão está ilustrado na Figura 30-5c. Nesta técnica, um revestimento refletivo de prata é depositado sobre a extremidade do capilar. Neste caso, o feixe de radiação sofre várias reflexões até sair do capilar.

Detecção Indireta. A detecção indireta de absorbância foi usada para espécies de difícil detecção devido à baixa absortividade molar sem derivação. Um cromóforo iônico é colocado no tampão da eletroforese. O detector recebe um sinal constante devido à presença dessa substância. O analito desloca alguns desses íons, exatamente como na cromatografia de troca iônica, de modo que o sinal do detector diminui durante a passagem de uma banda de analito pelo detector. O analito é, então, determinado pelo decréscimo de absorbância. O eletroferograma na Figura 30-6 foi gerado usando detecção por absorbância indireta com íon cromato 4 mM como cromóforo. Esse íon absorve fortemente em 254 nm.

Detecção por Fluorescência. Exatamente como na HPLC, a detecção por fluorescência aumenta a sensibilidade e a seletividade de analitos e derivados fluorescentes. A instrumentação baseada em *laser* é a preferida para focalizar a radiação de excitação em pequenos capilares e obter baixos limites de detecção viabilizados por fontes intensas. Detecção por fluorescência com *laser* tem permitido a detecção de apenas 10 zeptomols ou 6.000 moléculas.[8]

Detecção Eletroquímica. Dois tipos de detecção eletroquímica têm sido bastante usados em eletroforese capilar: condutividade e amperometria. Um dos problemas com a detecção eletroquímica tem sido isolar os eletrodos do detector do alto potencial necessário para a separação. Um método para isolamento requer a inserção de vidro poroso ou de uma junta de grafite entre a extremidade do capilar e um segundo capilar contendo os eletrodos detectores.

Detecção por Espectrometria de Massa. As velocidades volumétricas de fluxo muito pequenas, abaixo de 1 μL/min, da eletroforese capilar permitem acoplar o efluente do capilar de um dispositivo de eletroforese diretamente à fonte de ionização de um espectrômetro de massa. Atualmente, a interface introdução da amostra/ionização mais comum é a eletronebulização (em inglês, *electrospray*) (Seção 20B-4), embora também seja aplicado o bombardeamento de átomos rápidos. O uso de eletroforese capilar acoplada com detecção de espectrometria de massa é recente, por volta de 1985, mas tornou-se muito interessante para biólogos e bioquímicos para a determinação de moléculas grandes que

[8] S. Wu and N. Dovichi, *J. Chromatogr.*, 1989, *480*, 141.

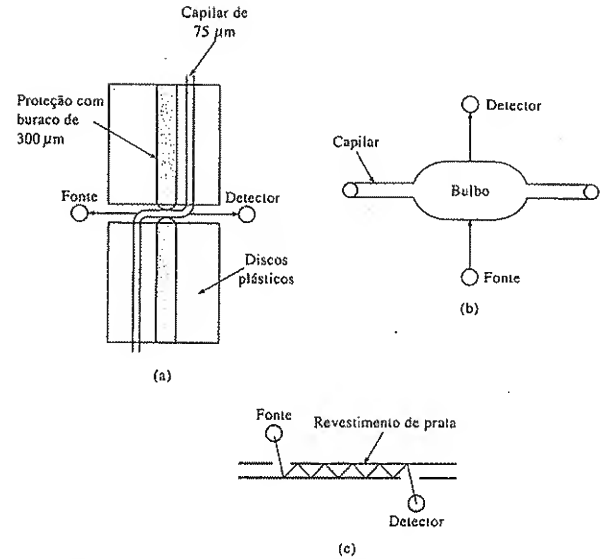


Figura 30-5 Três tipos de celas para melhorar a sensibilidade de detecção por medida de absorbância: (a) cela em z de 3 mm, (b) cela com bulbo de 150 μm, (c) cela multirreflexiva.

ocorrem na natureza, como proteínas, fragmentos de DNA e peptídeos.

A Figura 30-7 mostra um esquema de uma interface típica de eletronebulização acoplada a um espectrômetro de massa quadripolar. Observe que o segundo compartimento de tampão foi dispensado e o potencial de 30 a 50 kV para a separação eletroforética é aplicado entre os compartimentos restantes de tampão e a extremidade oposta do capilar que é metalizada. Um potencial de 5 kV é então aplicado entre a ponta do capilar e a terra para carregar o material (eletronebulizado). A Figura 30-8 mostra o espectro de massa com eletronebulização obtido para vasotocina, um polipeptídeo com massa molecular de 1.050. Observe a presença de espécies dupla e triplamente carregadas. Espécies com massas moleculares maiores e íons suportando cargas de uma dúzia ou mais também são encontrados. Esse fato possibilita a detecção de analitos de massa molecular alta com instrumentos quadripolar em um intervalo de massa relativamente pequeno.

Os limites de detecção típicos para eletroforese capilar/espectrometria de massa (EC/EM) são da ordem de uns poucos fentomols para moléculas com massa molecular de 100 mil ou mais.

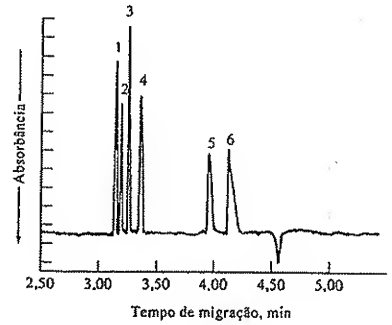


Figura 30-6 Eletroferograma de uma mistura de seis ânions por detecção indireta com íon cromato 4 nM em 254 nm. Pico: (1) brometo (4 ppm), (2) cloreto (2 ppm), (3) sulfato (4 ppm), (4) nitrato (4 ppm), (5) fluoreto (1 ppm), (6) fosfato (6 ppm).

30C APLICAÇÕES DE ELETROFORESE CAPILAR[9]

Separações por eletroforese capilar são feitas de várias formas chamadas modos. Deve-se salientar que esses modos foram empregados primeiramente em eletroforese em pla-

[9] Para uma excelente revisão de aplicações da eletroforese capilar e da eletrocromatografia em ciências biológicas, veja B. L. Karger, A. S. Cohen, and A. Gutman, *J. Chromatogr.*, 1989, *492*, 585.

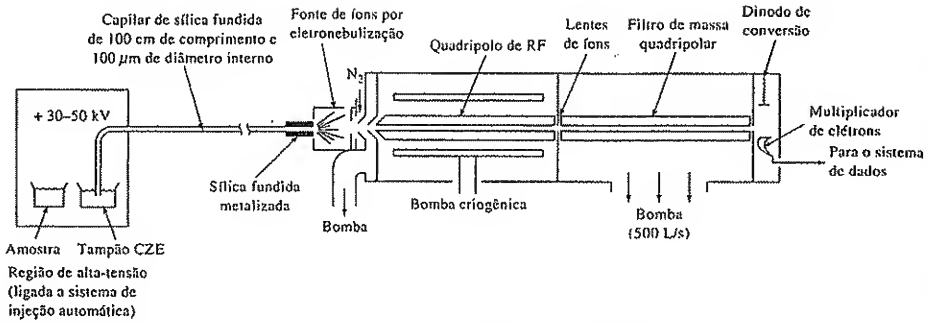


Figura 30-7 Equipamento para eletroforese capilar/espectrometria de massa. A tensão entre a solução-tampão à esquerda e o capilar de sílica metalizado é de 30 a 50 kV. O fluxo de nitrogênio a ≈ 70°C para dessolvatação é de 3 a 6 L/min (*de R. D. Smith, J. A. Olivares, N. T. Nguyen and H. R. Udseth*, Anal. Chem., **1988**, *60, 437; com permissão*)

ca e, depois, adaptados para separações por eletroforese capilar. Estes modos incluem *eletroforese capilar por zona (CZE), eletroforese capilar em gel (CGE), focalização isoelétrica capilar (CIEF)* e *isotacoforese capilar (CITP)**. As seções que se seguem ilustram aplicações típicas de cada uma dessas técnicas.

30C-1 Eletroforese Capilar por Zona (CZE)

Na eletroforese capilar por zona, a composição do tampão é constante na região da separação. O potencial aplicado faz com que os diferentes componentes iônicos da mistura migrem de acordo com a sua própria mobilidade e se separem em zonas que podem ser completamente resolvidas ou apresentar superposição parcial. Zonas completamente resolvidas têm regiões de tampão entre elas (veja Figura 30-9a.). A situação é análoga à eluição em cromatografia em coluna, na qual as regiões de fase móvel estão localizadas entre zonas contendo os analitos separados.

Separação de Íons Pequenos

Na maioria das separações de íons pequenos por eletroforese, verificou-se que, para diminuir o tempo, o melhor é deslocar os íons do analito na mesma direção, do fluxo eletroosmótico. Assim, em separações de cátions, as paredes do capilar não são tratadas e o fluxo eletroosmótico e o movimento dos cátions vão em direção ao cátodo. Em separação de ânions, por outro lado, o fluxo eletroosmótico é usualmente invertido, tratando-se as paredes do capilar com um sal de alquilamônio, como brometo de cetil-trimetilamônio. Os íons de amônio positivamente carregados ligam-se à superfície carregada negativamente da sílica e, por sua vez, criam uma dupla camada de solução carregada negativamente, que é atraída para o ânodo, revertendo assim o fluxo eletroosmótico.

No passado, o método mais comum de análise de ânions pequenos foi a cromatografia de troca iônica. Para cátions, as técnicas preferidas eram a espectroscopia de absorção atômica e a espectroscopia de emissão por plasma. Entretanto, recentemente, os métodos de eletroforese capilar começaram a competir com métodos tradicionais para análise de íons pequenos. Várias razões importantes para a adoção de métodos de eletroforese foram identificadas: baixo custo dos equipamentos, menores tamanhos de amostras, velocidade muito maior e melhor resolução.

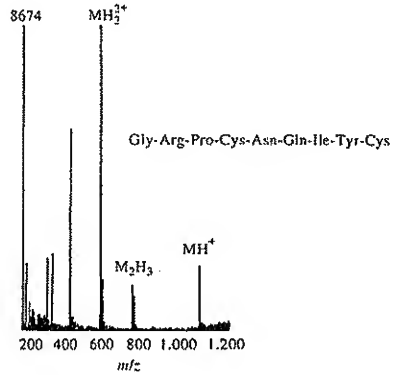


Figura 30-8 Espectro de massa obtido com ionização por eletronebulização para vasotocina (*de R. D. Smith, J. A. Olivares, N. T. Nguyen and H. R. Udseth*, Anal. Chem., *1988*, 60, *438; com permissão*)

*N. de T.: Estas técnicas recebem, respectivamente, os seguintes nomes em inglês: *capillary zone electrophoresis* (CZE), *capillary gel electrophoresis* (CGE), *capillary isoelectric focusing* (CIEF), e *capillary isotachophoresis* (CITP).

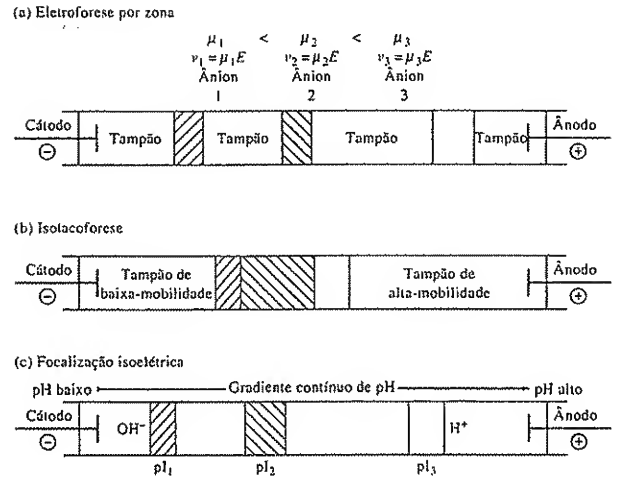


Figura 30-9 Três modos de separação por eletroforese.

O custo inicial e de manutenção do equipamento para eletroforese, em geral, é significativamente menor do que os custos para equipamentos de cromatografia iônica e espectroscopia atômica. Assim, equipamentos comerciais para eletroforese custam entre US$ 15.000 e US$ 40.000.[10]

Os tamanhos de amostras para eletroforese estão no intervalo de nanolitros enquanto que amostras de microlitros ou maiores usualmente são necessárias em outros tipos de análise de íons pequenos. Assim, os métodos de eletroforese são mais sensíveis que os outros métodos baseados em massa (mas comumente não-baseados em concentração).

A Figura 30-10 ilustra a rapidez e a resolução insuperáveis das separações por eletroforese para ânions pequenos. Neste caso, 30 ânions foram separados em exatos 3 minutos. Tipicamente, uma separação por troca iônica de apenas três ou quatro ânions seria feita neste mesmo breve tempo. A Figura 30-11 ainda ilustra a velocidade na qual as separações podem ser feitas. Neste caso, 19 cátions foram separados em menos de dois minutos.

Separação de Espécies Moleculares

Muitos herbicidas, pesticidas e fármacos sintéticos pequenos que são iônicos ou cujos derivados podem ser iônicos, podem ser separados e analisados por CZE. A Figura 30-12 ilustra esse tipo de aplicação na qual três anti-inflamatórios, derivados de ácidos carboxílicos, são separados em menos de 15 minutos.

[10] Veja M. Warner, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 1137A.

Proteínas, aminoácidos e carboidratos são separados em tempos mínimos por CZE. No caso de carboidratos neutros, as separações são precedidas pela formação de complexos de borato carregados negativamente. Esses complexos são

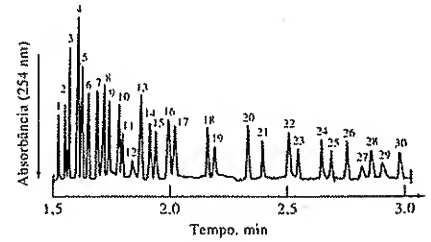


Figura 30-10 Eletroferograma mostrando a separação de 30 ânions. Diâmetro interno do capilar: 50 μm (sílica fundida). Detecção: UV indireta, 254 nm. Picos: 1 = tiossulfato (4 ppm), 2 = brometo (4 ppm), 3 = cloreto (2 ppm), 4 = sulfato (4 ppm), 5 = nitrito (4 ppm), 6 = nitrato (4 ppm), 7 = molibdato (10 ppm), 8 = azida (4 ppm), 9 = tungstato (10 ppm), 10 = monofluorofosfato (4 ppm), 11 = clorato (4 ppm), 12 = citrato (2 ppm), 13 = fluoreto (1 ppm), 14 = formiato (2 ppm), 15 = fosfato (4 ppm), 16 = fosfito (4 ppm), 17 = clorito (4 ppm), 18 = galactarato (5 ppm), 19 = carbonato (4 ppm), 20 = acetato (4 ppm), 21 = etanossulfonato (4 ppm), 22 = propionato (5 ppm), 23 = propanossulfonato (4 ppm), 24 = butirato (5 ppm), 25 = butanossulfonato (4 ppm), 26 = valerato (5 ppm), 27 = benzoato (4 ppm), 28 = *l*-glutamato (5 ppm), 29 = pentanossulfonato (4 ppm), 30 = *d*-gluconato (5 ppm) (*de W. A. Jones and P. Jandik*, J. Chromatogr., *1991*, 546, *445. Com permissão*)

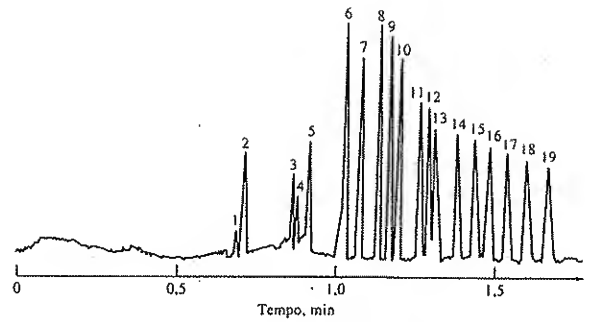


Figura 30-11 Separação de metais alcalinos, alcalino-terrosos e lantanídeos. Capilar: 36,5 cm × 75 μm, sílica fundida, + 30 kV. Injeção: hidrostática, 20 s em 10 cm. Detecção: UV indireta, 214 nm. Picos: 1 = rubídio (2 ppm), 2 = potássio (5 ppm), 3 = cálcio (2 ppm), 4 = sódio (1 ppm), 5 = magnésio (1 ppm), 6 = lítio (1 ppm), 7 = lantânio (5 ppm), 8 = cério (5 ppm), 9 = praseodímio (5 ppm), 10 = neodímio (5 ppm), 11 = samário (5 ppm), 12 = európio (5 ppm), 13 = gadolínio (5 ppm), 14 = térbio (5 ppm), 15 = disprósio (5 ppm), 16 = hólmio (5 ppm), 17 = érbio (5 ppm), 18 = túlio (5 ppm), 19 = itérbio (5 ppm) (*de P. Jandik, W. R. Jones, O. Weston and P. R. Brown*, LC-GC, *1991*, 9, *634; com permissão*)

formados se um tampão de borato for usado como meio de separação. A separação de proteínas está ilustrada na Figura 30-13.

30C-2 Eletroforese Capilar em Gel (CGE)

A eletroforese capilar em gel é comumente realizada em uma matriz polimérica porosa de gel, cujos poros contêm uma mistura tamponada na qual a separação é feita. Nos primeiros estudos de eletroforese em placa, a finalidade primária do meio polimérico era reduzir a dispersão do analito por convecção e difusão e propiciar um meio que pudesse ser usado convenientemente para detecção e varredura.

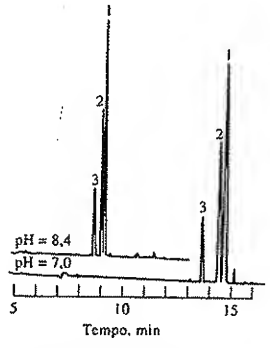


Figura 30-12 Separação de anti-inflamatórios por CZE. Detecção: absorção em 215 nm. Analitos: (1) naproxeno, (2) ibuprofeno, (3) tolmetina (*reproduzida com permissão de A. Wainright*, J. Microcolumn. Sep., *1990*, *2*, *166*)

Verificou-se depois que esse tipo de meio gera uma ação de peneira molecular que retarda a migração das espécies em diferentes graus, dependendo do tamanho do poro do polímero e do tamanho dos íons do analito. Esse tipo de ação de peneira é particularmente útil na separação de macromoléculas, como proteínas, fragmentos de DNA e oligonucleotídeos que têm substancialmente a mesma carga, mas diferem no tamanho. Atualmente, a maioria das separações por eletroforese em macroescala é feita em placa de gel. Algumas separações por eletroforese capilar de espécies que diferem em tamanho também são feitas em géis contidos em tubos capilares.

O tipo mais comum de gel usado em eletroforese é um polímero de poliacrilamida formado pela polimerização de acrilamida (CH_2=CH—CO—NH_2) na presença de um agente de cruzamento. O tamanho de poro do polímero depende da relação entre o monômero e o agente de cruzamento (agente de ligações cruzadas). Quanto maior a quantidade de agente de cruzamento, menor o tamanho do poro. Outros géis usados são: agarose, um polissacarídeo extraído de uma alga marinha, metilcelulose e polietileno-glicol. Uma separação típica de uma mistura-padrão de proteína em gel de polietileno-glicol está ilustrada na Figura 30-14.

30C-3 Isotacoforese Capilar (CITP)

Em isotacoforese capilar, todas as bandas de analito migram na mesma velocidade. Daí o nome *iso* para igual e *taco* para velocidade. Em uma aplicação particular, tanto cátions como ânions podem ser separados, mas não ambos ao mesmo tempo. Em uma separação, a amostra é injetada entre duas soluções-tampão: a primeira contendo íons de maior mobilidade do que qualquer dos íons presentes no analito e a final com íons de mobilidade mais baixa do que

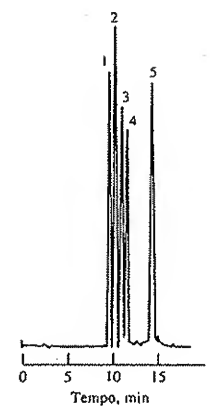


Figura 30-13 Separação por CZE de uma mistura de proteínas modelo. Condições: tampão de pH 2,7; detecção por absorbância em 214 nm; 22 kV, 10 μA. A identificação dos picos está na tabela abaixo.

Proteínas-modelo Separadas em pH 2,7

Pico Nr.	Proteínas	Massa Molecular	Ponto Isoelétrico, pI
1	Citocromo c	12.400	10,7
2	Lisozima	14.100	11,1
3	Tripsina	24.000	10,1
4	Tripsinogênio	23.700	8,7
5	Inibidor de Tripsina	20.100	4,5

a dos íons da amostra. Por exemplo, na separação de ânions, os íons cloreto que se movem muito rapidamente devem estar contidos na primeira solução-tampão e os íons heptanoato que se movem lentamente devem estar no tampão final. Para uma separação de ânions, a primeira solução de eletrólito está conectada ao ânodo e a outra, final, ao cátodo.

Quando o potencial é aplicado em uma separação isotacoforética, os íons do analito migram como em eletroforese por zona, cada íon com sua velocidade única, dada pelo produto $\mu_e E$. Essa diferença nas velocidades de migração resulta na separação de várias espécies do analito em bandas adjacentes, com a espécie mais rápida localizada em uma banda imediatamente adjacente ao primeiro tampão e a mais lenta precedendo imediatamente o tampão terminal. Depois que as bandas se formam, elas movem-se na mesma velocidade. A razão das bandas terem a mesma velocidade é que o potencial elétrico torna-se menor para as bandas mais móveis e maior para as bandas mais lentas, de modo que a corrente é a mesma, como deve ser, em todas as partes do tampão. A corrente iônica que resulta do fluxo de íons no tampão é análoga à corrente cc em um circuito consistindo de várias resistências conectadas em série a uma bateria. Neste caso, a corrente deve ser idêntica em todas as resistências. Então, o potencial através de cada resistência deve variar de modo que a lei de Ohm seja obedecida. Quando o equilíbrio é alcançado em um experimento isotacoforético, atinge-se uma condição na qual cada componente da amostra está migrando em uma banda que se encontra entre uma banda que contém os íons que se deslocam no modo imediatamente mais lento e a banda que se desloca de modo imediatamente mais rápido, como mostrado na Figura 30-9b. O limite entre as bandas é nítido. Se uma espécie do soluto começa a se difundir para a próxima banda mais rápida, ela encontra um campo menor, que reduz a sua velocidade até cair de volta na sua banda original. Observe na Figura 30-9b que, ao contrário da eletroforese por zona ou de cromatografia por eluição, as bandas de analito são imediatamente adjacentes umas às outras e não separadas por bandas de solução-tampão.

30C-4 Focalização Isoelétrica Capilar (CIEF)

A focalização isoelétrica capilar é usada para separar espécies anfipróticas, como aminoácidos e proteínas, que contêm um grupo carboxílico fraco e um grupo amina que é uma base fraca.

Propriedades de Compostos Anfipróticos

Um composto *anfiprótico* é uma espécie que, em solução, é capaz de doar e receber prótons. Um aminoácido típico, como a glicina, é um composto anfiprótico. Quando glicina está dissolvida em água, atuam três equilíbrios importantes:

$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^- \qquad (30\text{-}6)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = 2 \times 10^{-10} \qquad (30\text{-}7)$$

$$NH_3^+CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COOH + OH^-$$

$$K_b = 2 \times 10^{-12} \qquad (30\text{-}8)$$

A primeira reação constitui um tipo interno de reação ácido/base, análoga à reação que se observa entre um ácido carboxílico simples e uma amina. A amina alifática simples tem uma constante de dissociação básica de 10^{-4} a 10^{-5}, e muitos ácidos carboxílicos têm constantes de dissociação da mesma ordem de grandeza. A conseqüência é que a primeira reação ocorre bem deslocada para a direita, sendo que o produto ou produtos são as espécies predominantes na solução.

O aminoácido produzido de acordo com a Equação 30-6, suportando uma carga positiva ou negativa, é chamado *zwitterion*. Como mostrado pelas constantes de equilíbrio para as reações mostradas nas Equações 30-7 e 30-8, o zwitterion de glicina é mais forte como ácido do que como base. Assim, uma solução aquosa de glicina é um pouco ácida. O zwitterion de um aminoácido, contendo cargas positiva e negativa, não tem tendência a migrar no campo elétrico enquanto que espécies aniônicas ou catiônicas, carregadas uma única vez, são atraídas para os eletrodos de carga oposta. Não há migração *resultante* do aminoácido em um campo elétrico quando o pH do solvente é tal que as concentra-

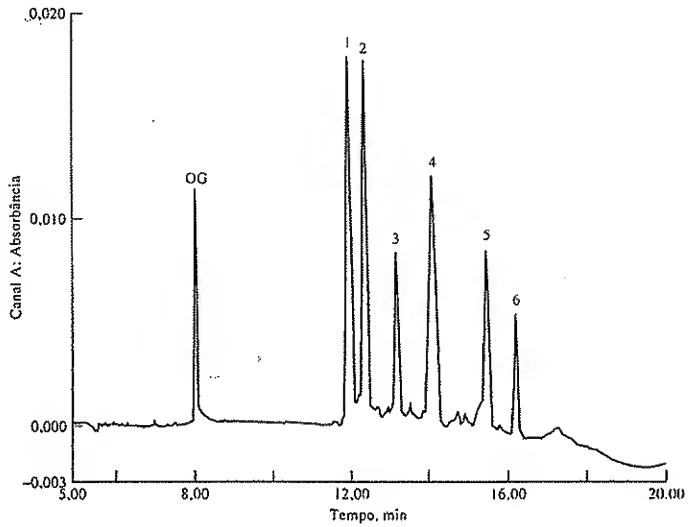


Figura 30-14 Separação em capilar de gel de proteínas desnaturadas em SDS, em coluna de polietileno-glicol. Detecção por absorção no UV em 214 nm. Proteínas: (1) α-lactalbumina, (2) inibidor de tripsina de soja, (3) anidrase carbônica, (4) ovalbumina, (5) soroalbumina bovina, (6) fosforilase B (*reproduzido de* Anal. Chem., **1992**, *64, 2665; com permissão*)

ções das formas aniônicas e catiônicas são iguais. O pH no qual não ocorre migração resultante é o *ponto isoelétrico* (pI), que é uma constante física importante na caracterização de aminoácidos. O ponto isoelétrico está relacionado com a constante de ionização das espécies. Assim, para glicina

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

No ponto isoelétrico,

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

Então, se dividimos K_a por K_b e substituímos nesta relação, obtemos para o ponto isoelétrico

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

A substituição de $K_w/[H_3O^+]$ por $[OH^-]$ e o rearranjo resulta em

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_w}{K_b}}$$

O ponto isoelétrico pI da glicina ocorre em pH 6,0, como mostrado a seguir:

$$[H_3O^+] = \left(\frac{2\times10^{-10}}{2\times10^{-12}} \times 1\times10^{-14}\right)^{1/2} = 1\times10^{-6}$$

$$pI = -\log(1\times10^{-6}) = 6$$

Separação de Espécies Anfipróticas

Nas separações isoelétricas de espécies anfipróticas, a separação é realizada em uma mistura tamponada que varia continuamente o pH ao longo do seu comprimento. Este gradiente de pH é preparado a partir de uma mistura de vários *anfolitos* diferentes na solução aquosa. Anfolitos são compostos anfotéricos usualmente contendo grupos carboxílicos e grupos aminas. Misturas de anfolitos em diferentes intervalos de pH podem ser preparadas ou encontradas no mercado.

Para realizar um experimento de focalização isoelétrica em um tubo capilar, a mistura de analito é dissolvida em uma solução diluída de anfolitos e transferida para o tubo. Uma extremidade do capilar é inserida em uma solução de base forte, como hidróxido de sódio, que contém o cátodo. A outra extremidade do tubo é imersa em uma solução de ácido forte, como o fosfórico, e que contém o ânodo. Quando o potencial é aplicado, íons hidrogênio começam a migrar do compartimento do ânodo para o cátodo. Íons hidróxido do cátodo começam a mover-se na direção oposta. Se um componente do anfolito ou do analito tem carga resultante negativa, ele migra em direção ao ânodo positivo. À medida que ele migra, passa por regiões de pH continuamente mais baixo, onde ocorre a protonação progressiva da espécie, o que diminui a sua carga negativa. Em algum momento, ela alcança o pH no qual a carga resultante é zero (seu ponto isoelétrico). Cessa então a migração da espécie. Esse processo ocorre para cada espécie de anfolito do analito e, em última análise, propicia um gradiente contínuo de pH através do tubo. Íons do analito também migram até alcançarem seus pontos isoelétricos. Esses processos resultam, então, na separação de cada analito em uma banda estreita localizada no pH de seu ponto isoelétrico (veja Figura 30-9c). Uma focalização muito acentuada é feita nesses sistemas. Observe que as separações por focalização isoelétrica estão baseadas em diferenças nas propriedades de equilíbrio do analito (K_a, K_b) preferencialmente à diferença nas velocidades de migração. Uma vez que cada analito migrou para uma região onde é neutro, as posições das bandas tornam-se constantes e não mudam mais com o tempo.

Mobilização de Bandas de Focalização

Para detectar as bandas focalizadas em uma separação por focalização capilar isoelétrica é necessário mover ou *mobilizar* o conteúdo do capilar de modo que as bandas passem pelo detector localizado em uma extremidade. Essa mobilização pode ser acompanhada da aplicação de uma diferença de pressão, exatamente como para carregar a amostra, ou então pela simples mudança da solução do compartimento do eletrodo. Durante a etapa da focalização, números iguais de íons H^+ e OH^- entrariam pelas extremidades opostas do capilar, de modo que o gradiente de pH permaneceria estável. Suponha que cloreto de sódio seja adicionado à solução de hidróxido de sódio depois que a focalização terminou. Agora ambos os íons, OH^- e Cl^-, migram para a extremidade da coluna e a soma dessas duas concentrações é equilibrada pelos H^+ que entram pela extremidade oposta. Isto significa que agora há menos OH^- que H^+ fluindo no capilar. O pH diminui na extremidade do cátodo. O gradiente de pH não mais é estável. Ele se desloca para a extremidade do cátodo e junto com as bandas focalizadas. As bandas que passam primeiro pelo detector são as que correspondem às proteínas com pontos isoelétricos mais alcalinos. A Figura 30-15 mostra um eletroferograma da separação de várias proteínas por focalização isoelétrica capilar. O pI de cada proteína está indicado no pico. A mobilização foi acompanhada da adição de cloreto de sódio no compartimento do ânodo.

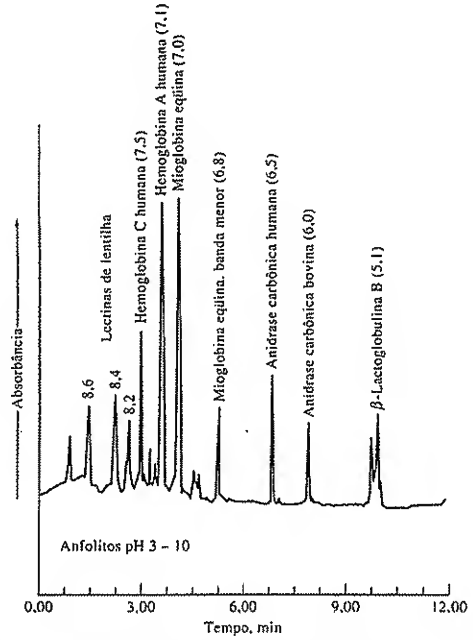


Figura 30-15 Focalização isoelétrica capilar de proteínas. O valor de pI está indicado nos picos. A detecção foi por absorção no UV (*De T. Wehr, M. Zhu, R. Rodriquez, D. Burke and K. Duncan,* Amer. Biotech. Lab., *1990, 8(11), 22; com permissão*)

30D ELETROCROMATOGRAFIA CAPILAR (CEC)[11]

A eletrocromatografia capilar (em inglês, CEC – *capillary electrochromatography*) é um híbrido da eletroforese capilar com HPLC e oferece algumas das melhores características de cada uma das duas técnicas. Foram desenvolvidos dois tipos de eletrocromatografia capilar desde o início dos anos 1980: em *coluna empacotada* e *capilar eletrocinética micelar*. Até hoje, a segunda tem encontrado aplicações mais amplas.

A eletrocromatografia capilar (CEC) parece oferecer várias vantagens sobre as técnicas que a originaram. Primeiro, assim como a HPLC, pode ser aplicada na separação de espécies não-carregadas. Segundo, como a eletroforese capilar, permite separações altamente eficientes de microvolumes de solução de amostra sem a necessidade de sistema de bombeamento a alta pressão. Na eletrocromatografia, uma fase móvel é transportada através de uma fase estacionária pelo bombeamento eletroosmótico do fluxo em vez de bombeamento mecânico, simplificando de modo significativo o sistema. Além disso, o bombeamento eletroosmótico leva ao perfil de fluxo mostrado na Figura 30-3b. A face plana do fluxo leva a um menor alargamento de banda do que no perfil hidrodinâmico. A conseqüência são maiores eficiências de separação.

30D-1 Eletrocromatografia em Coluna Empacotada

A eletrocromatografia baseada em colunas empacotadas é a menos amadurecida entre as várias técnicas de eletrosseparação. Neste método, um solvente polar é dirigido pelo fluxo eletroosmótico através de um capilar empacotado com uma fase estacionária do tipo HPLC em fase reversa. As separações dependem da distribuição das espécies do analito entre a fase móvel e a fase estacionária líquida mantida no empacotamento. A Figura 30-16 mostra um eletrocromatograma típico para a separação de 16 hidrocarbonetos poliaromáticos em um capilar de 33 cm de comprimento e diâmetro interno de 75 μm. A fase móvel usada foi acetonitrila em solução 4 mM de borato de sódio. A fase estacionária consistiu de partículas de octadecilsílica de 3 μm.

30D-2 Cromatografia Eletrocinética Capilar Micelar[12] (MECC)

Os métodos de eletroforese capilar descritos até aqui não se aplicam na separação de solutos sem carga. Entretanto, em 1984, Terabe e colaboradores[13] descreveram uma modificação do método que permitiu a separação de fenóis aromáticos de baixa massa molecular e nitrocompostos com equipamentos como os mostrados na Figura 30-1. Esta técnica envolveu a introdução de surfactante, como sulfato de dodecil sódio (SDS), em um nível de concentração tal que *micelas, são formadas*. Micelas se formam em solução aquosa quando a concentração de uma espécie iônica com uma cauda, que é uma longa cadeia de hidrocarboneto, aumenta acima de um nível chamado *concentração micelar crítica* (CMC). Neste ponto, começam a formar-se agregados esféricos com 40 a 100 íons. Nesses agregados, as caudas de hidrocarbonetos ficam no seu interior e as extremidades com carga ficam expostas à água. As micelas constituem uma segunda fase estável capaz de absorver compostos não-polares no seu interior de hidrocarboneto, *solubilizando* assim espécies não-polares. A solubilização é comumente encontrada quando um material ou superfície gordurosa é lavado com solução de detergente.

A eletroforese capilar feita na presença de micelas é chamada *cromatografia eletrocinética capilar micelar* (em inglês, MECC ou MEKC – *micellar electrokinetic capillary chromatography*). Nesta técnica, surfactantes são adicionados à solução-tampão operante em quantidades que excedem a concentração micelar crítica. Até hoje, para a maioria das aplicações, o surfactante tem sido o sulfato de dodecil sódio. A superfície de uma micela aniônica desse tipo tem uma grande carga negativa, o que lhe dá uma grande mobilidade eletroforética em direção ao eletrodo positivo. A maioria das soluções-tampão, entretanto, mostram uma velocidade de fluxo eletroosmótico alta em direção ao eletrodo negativo e as micelas aniônicas são carregadas também para esse eletrodo, mas com velocidade reduzida. Assim, durante um experimento, a mistura-tampão consiste de uma fase aquosa que se desloca com mais rapidez e uma fase micelar mais lenta. Quando uma amostra é introduzida nesse sistema, seus componentes distribuem-se entre a fase aquosa e a fase de hidrocarboneto no interior das micelas. As posições dos equilíbrios resultantes dependem da polaridade dos solutos. Com solutos polares, a solução aquosa é favorecida. Com compostos não-polares, o ambiente de hidrocarboneto é preferido.

O sistema descrito acima é bastante similar ao que existe em uma coluna de cromatografia líquida de partição, exceto que a "fase estacionária" está se deslocando ao longo da coluna mas a uma velocidade muito menor do que a fase móvel. Os mecanismos de separação são idênticos nos dois casos e dependem das diferenças nos coeficientes de distribuição dos analitos entre a fase móvel aquosa e a *fase pseudoestacionária* de hidrocarboneto. O processo é então uma verdadeira cromatografia, daí o nome *cromatografia* eletrocinética capilar micelar. A Figura 30-17 ilustra duas separações típicas por MECC.

A cromatografia capilar na presença de micelas parece ter futuro promissor. Uma vantagem dessa técnica híbrida sobre a HPLC é apresentar eficiências de coluna muito maiores (100 mil pratos ou mais). Além disso, mudar a segunda fase em MECC é simples, envolvendo apenas a mudança da composição micelar do tampão. Ao contrário, em HPLC, a segunda fase somente pode ser alterada mudando o tipo de fase estacionária da coluna.

[11] Veja R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, Chapter 8. New York: Academic Press, 1993.

[12] Para discussão mais abrangente sobre cromatografia eletrocinética capilar, veja S. Terabe, "Electrokinetic Chromatography: An Interface between Electrophoresis and Chromatography," *Trends Anal. Chem.*, 1989, *8*, 129.

[13] S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, and T. Ando, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 111; S. Terabe, K. Otsuka, and T. Ando, *Anal. Chem.*, 1985, *57*, 841. Para uma discussão sobre a otimização das separações por esta técnica, veja J. P. Foley, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 1302.

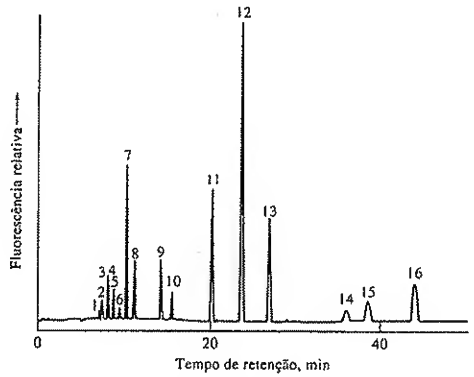


Figura 30-16 Eletrocromatograma mostrando a separação eletrocromatográfica de 16 hidrocarbonetos poliaromáticos. Os picos estão identificados da seguinte forma (~10^{-6} a 10^{-8} M de cada composto): (1) naftaleno, (2) acenaftileno, (3) acenafteno, (4) fluoreno, (5) fenantreno, (6) antraceno, (7) fluoranteno, (8) pireno, (9) benz[*a*]antraceno, (10) criseno, (11) benzo[*b*]fluoranteno, (12) benzo[*k*]fluoranteno, (13) benzo[*a*]pireno, (14) dibenz[*a,h*]antraceno, (15) benzo[*ghi*]perileno e (16) indeo[1,2,3-*cd*]pireno (*de C. Yan, R. Dadoo, H. Zhao, D. J. Rakestroaw and R. N. Zare*, Anal. Chem., *1995*, 67, *2026; com permissão*)

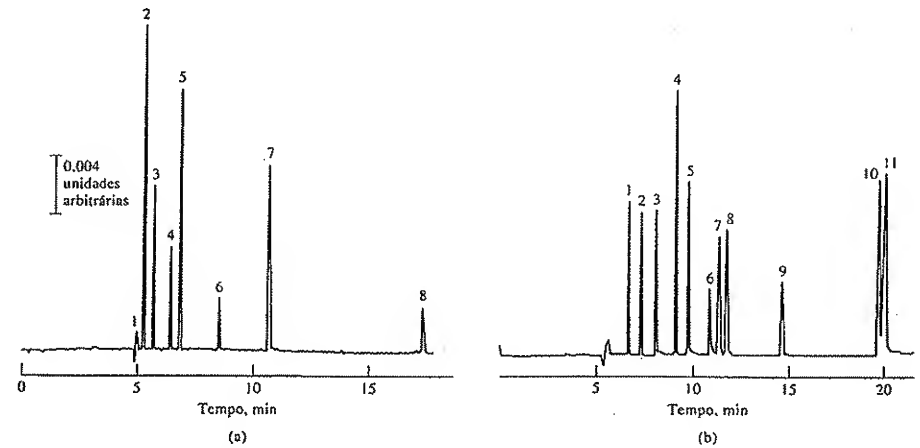


Figura 30-17 Separação típica por MECC. (a) Alguns compostos-teste: 1 = metanol, 2 = resorcinol, 3 = fenol, 4 = *p*-nitroanilina, 5 = nitrobenzeno, 6 = tolueno, 7 = 2-naftol, 8 = Sudan III; capilar: 0,05 mm de diâmetro interno, 500 mm até o detector, tensão aplicada de ~15 kV; detecção por absorbância em 210 nm. (b) Análise de um medicamento para resfriado: 1 = acetaminofeno, 2 = cafeína, 3 = sulpirina, 4 = naproxeno, 5 = guaifenesina, 10 = noscapina, 11 = clorofeniramina e tipepidina; tensão aplicada 20 kV; capilar, como em (a); detecção por absorção em 220 nm: (*de S. Terabe*, Trends Anal. Chem., *1989*, 8, *129; com permissão*)

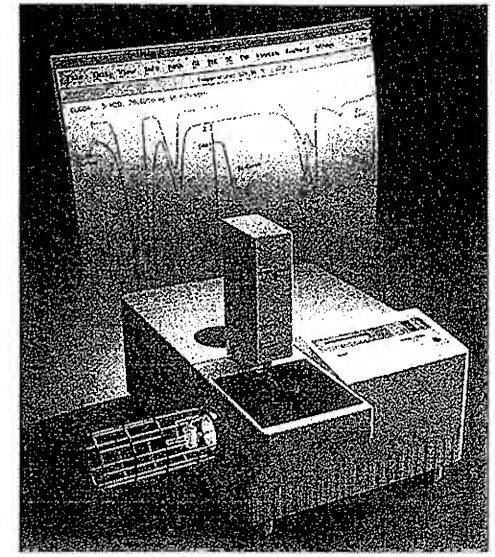
30E QUESTÕES E PROBLEMAS

30-1 O que é fluxo eletroosmótico? Por que ele ocorre?
30-2 Sugira um modo de reprimir o fluxo eletroosmótico.
30-3 Por que o pH afeta a separação de aminoácidos por eletroforese?
30-4 Qual é o princípio da separação por eletroforese capilar por zona?
30-5 Qual é o princípio da cromatografia eletrocinética capilar micelar? Como ela difere da eletroforese capilar por zona?
30-6 Descreva uma vantagem importante da cromatografia eletrocinética capilar micelar sobre a cromatografia líquida convencional.

Seção VI

Miscelânea de Métodos

31 Métodos Térmicos
32 Métodos Radioquímicos
33 Métodos de Análise Automatizados



O instrumento na foto é um analisador termogravimétrico capaz de executar medidas tanto de TGA como de DTA, que estão detalhadas no Capítulo 31. No modo TGA, o instrumento aceita amostras de até 5 g de massa e realiza a análise com uma faixa dinâmica de 5 g e resolução de 0,1 mg. A exatidão na temperatura é de 0,25°C com 0,005°C de resolução em uma faixa de 1600°C. O instrumento pode trabalhar com 34 amostras em série e, como sugerido pela foto, ele é controlado por um computador para o estabelecimento das condições experimentais, bem como para coleta, análise e apresentação dos dados. Este instrumento é controlado eletronicamente, como é comum nos dias de hoje nos instrumentos de análise química altamente automatizados, e que encontra larga aplicação na caracterização de materiais nos estabelecimentos acadêmicos, governamentais e na indústria. (cortesia de Mettler-Toledo, Inc., Hightstown, NH)

A Seção VI consiste de três capítulos dedicados a uma miscelânea de métodos instrumentais de análise química. A termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são discutidas no Capítulo 31. A teoria e a prática de métodos radioquímicos, incluindo a análise por ativação de nêutrons e as técnicas de diluição isotópica, estão descritas no Capítulo 32. Esta seção, bem como o livro, finaliza com o Capítulo 33, no qual são examinados os princípios, a instrumentação e os métodos de análise automatizada.

Capítulo

31

Métodos Térmicos

Uma definição geralmente aceita para ***análise térmica*** *é: "Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada".*[1] *São conhecidas mais de uma dúzia de métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura.*[2] *Esses métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, argilas e minerais, metais e ligas. Restringimos nossa discussão a três métodos, que fornecem principalmente informação química mais do que informação física sobre as amostras em estudo. Esses métodos incluem* ***termogravimetria*** *(TG thermogravimetry),* ***análise térmica diferencial*** *(DTA differential thermal analysis) e* ***calorimetria exploratória diferencial*** *(DSC differential scanning calorimetry).*

31A MÉTODOS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TG)

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado *termograma* ou *curva de decomposição térmica.*[3]

31A-1 Instrumentação

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de: (1) uma balança analítica sensível, (2) um forno, (3) um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte (ou, em certos casos, reativa), e (4) um microcomputador/microprocessador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação de dados. Além disso, para aplicações nas quais o gás de purga deve ser variado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de chaveamento de gás.

A Balança

Estão disponíveis comercialmente muitos projetos diferentes de termobalanças que são capazes de fornecer informação quantitativa sobre amostras com massas entre 1 mg e 100 g. O tipo mais comum de balança, entretanto, oferece uma faixa de 5 a 20 mg. Embora o suporte para amostra deva estar dentro do forno, o restante da balança deve estar isolado termicamente do forno. A Figura 31-1 mostra uma ilustração esquemática de uma termobalança. Uma variação na massa da amostra causa uma deflexão do braço, o qual interpõe um obturador de luz entre uma lâmpada e um dos dois fotodiodos. A corrente de desbalanceamento do fotodiodo é amplificada e alimenta a bobina *E*, que está situada entre os pólos de um imã permanente *F*. O campo magnético gerado pela corrente na bobina restaura o feixe para sua posição original. A corrente amplificada do fotodiodo é monitorada e transformada em informação sobre a massa ou perda de massa pelo sistema de aquisição de dados. Na maioria dos casos, os dados de massa *versus* temperatura podem ser ou colocados em gráfico em tempo real ou armazenados para tratamento ou apresentação posterior.

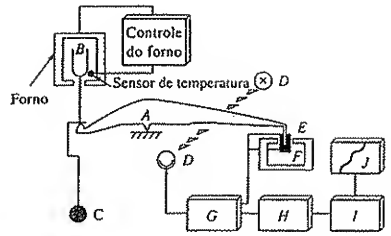


Figura 31-1 Componentes de uma balança térmica: *A*, braço; *B*, suporte para amostra; *C*, contrapeso; *D*, lâmpada e fotodiodos; *E*, bobina; *F*, imã; *G*, amplificador de controle; *H*, calculador de tara; *I*, amplificador; *J*, registrador *(cortesia de Mettler Instrument Corp., Hightstown, NJ)*

O Forno

A faixa de temperatura para a maioria dos fornos usados em termogravimetria compreende desde a temperatura ambiente até 1.500°C. A velocidade de aquecimento e de resfriamento do forno pode ser selecionada de um valor um pouco maior que zero até valores altos como 200°C/min. É necessário proporcionar isolamento e resfriamento do exterior do forno para evitar transferência de calor para a balança. Nitrogênio ou argônio são comumente usados para purgar o forno e prevenir a oxidação da amostra. Em algumas análises, é desejável variar os gases de purga à medida que a análise se desenvolve. A Figura 31-2 fornece um exemplo no qual o gás de purga foi trocado automaticamente de nitrogênio a oxigênio e novamente a nitrogênio. A amostra era carvão betuminoso. O nitrogênio foi empregado durante os primeiros 18 minutos, enquanto o conteúdo de umidade e percentual de material volátil era registrado. O gás foi, então, trocado para oxigênio por 4 a 5 minutos, o que provocou oxidação do carbono a dióxido de carbono. Finalmente, a análise se completou com uma purga de nitrogênio para fornecer uma medida do conteúdo de cinza.

Controle Instrumental/Tratamento de Dados

A temperatura registrada em um termograma é idealmente a temperatura real da amostra. Em princípio, essa temperatura pode ser obtida através da imersão de um pequeno termopar diretamente na amostra. Entretanto, tal procedimento raramente é seguido, porque existe a possibilidade de ocorrer decomposição catalítica das amostras, contaminação potencial das amostras e erros na massa resultante das pontas do termopar. Como conseqüência desses problemas, as temperaturas registradas geralmente são medidas com um pequeno termopar localizado tão perto quanto possível do recipiente para a amostra. As temperaturas registradas então estão acima ou abaixo da temperatura real da amostra.

As termobalanças modernas usam uma rotina automatizada de controle de temperatura que compara a tensão de saída do termopar com uma tensão *versus* uma tabela de temperatura que fica armazenada em uma memória somente de leitura (em inglês, *read-only memory* – ROM). O microcomputador usa a diferença de temperatura entre o termopar e a temperatura especificada na memória ROM para ajustar a voltagem do aquecedor. Usando esse método, é possível atingir uma excelente concordância entre a temperatura programada e a temperatura da amostra. A reprodutibilidade típica para as medidas para um programa particular está dentro de ±2°C em todo o intervalo de operação do instrumento.

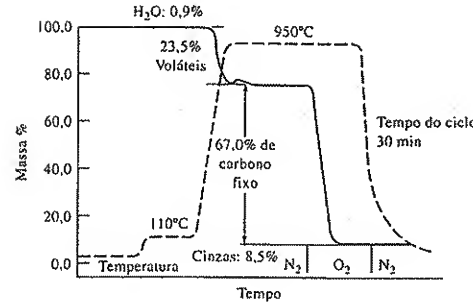


Figura 31-2 Um termograma em atmosfera controlada para uma amostra de carvão betuminoso. Uma atmosfera de nitrogênio foi empregada durante aproximadamente 18 minutos seguida de uma atmosfera de oxigênio por 4 a 5 minutos. A análise foi, então, completada em nitrogênio *(reproduzida com a permissão de C. M. Earnest,* Anal. Chem., *1984, 56, 1478A. Copyright 1984 American Chemical Society)*

31A-2 Aplicações

A informação obtida por métodos termogravimétricos é mais limitada do que a obtida com os outros dois métodos térmicos descritos neste capítulo porque uma variação de temperatura deve provocar uma variação na massa do analito. Então, os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e desorção.

Talvez a mais importante das aplicações de métodos termogravimétricos esteja no estudo de polímeros. Os ter-

[1] R. C. Mackenzie, *Thermochim. Acta*, 1979, *28*, 1.

[2] Para uma descrição detalhada dessas técnicas, veja W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3a. ed. New York: Wiley, 1985; M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. New York: Chapman and Hall, 1988; B. Wunderlich, *Thermal Analysis*. Boston: Academic Press, 1990; P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*. London: Blackie, 1995.

[3] Para uma revisão resumida sobre termogravimetria, veja C. M. Earnest, *Anal. Chem.*, 1984, *56*, 1471A.

mogramas fornecem informação sobre mecanismos de decomposição para diferentes tipos de polímeros. Além disso, os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero e, em alguns casos, podem ser usados para propósitos de identificação. A Figura 31-3 mostra os padrões de decomposição para cinco polímeros obtidos por termogravimetria.

A Figura 31-4 ilustra como um termograma é usado para análise quantitativa de um material polimérico. A amostra é polietileno que foi preparada com partículas finas de negro-de-fumo para inibir a degradação quando da exposição à luz solar. Essa análise seria difícil de ser feita pela maioria dos outros métodos analíticos.

A Figura 31-5 mostra um termograma obtido pelo aumento de temperatura de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ puro, a uma velocidade de 5°C/min. As regiões horizontais claramente definidas correspondem a intervalos de temperatura nos quais os compostos de cálcio indicados são estáveis. A figura ilustra uma das mais importantes aplicações da termogravimetria, isto é, aquela de estabelecer as condições térmicas necessárias para produzir uma forma pura para a determinação gravimétrica de uma espécie.

A Figura 31-6a ilustra uma aplicação de termogravimetria para a análise quantitativa de uma mistura de íons cálcio, estrôncio e bário. Os três são primeiramente precipitados como oxalatos monoidratados. A massa no intervalo de temperatura entre 320° e 400°C é aquela dos três compostos anidros, CaC_2O_4, SrC_2O_4, e BaC_2O_4, enquanto que a massa no intervalo entre 580° e 620°C corresponde às massa dos três carbonatos. A variação na massa nas duas próximas etapas resulta da perda de dióxido de carbono, à medida que são formados, primeiro CaO e depois SrO. Claramente, dados suficientes estão disponíveis no termograma para calcular a massa de cada um dos três elementos presentes na amostra.

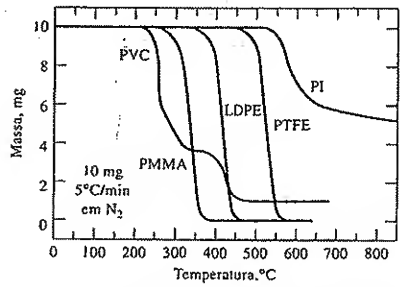


Figura 31-3 Termogramas para alguns materiais poliméricos comuns. PVC = cloreto de polivinila; PMMA = metacrilato de polimetila; LDPE = polietileno de baixa densidade; PTFE = politetrafluoroetileno; PI = polipiromelitimida aromática *(de J. Chiu, in* Thermoanalysis of Fiber-Forming Polymers. *R. F. Schwenker, Ed., p. 26. New York: Interscience, 1966; reproduzida com a permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

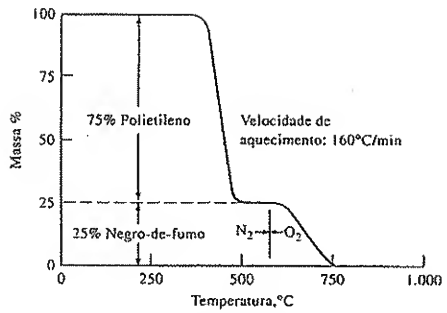


Figura 31-4 Determinação termogravimétrica de negro-de-fumo em polietileno *(de J. Gibbons,* Amer. Lab., *1981*, 13, *(1), 33. Copyright 1981 by International Scientific Communications, Inc)*

A Figura 31-6b é a derivada do termograma mostrado na Figura 31-6a. Os sistemas de aquisição de dados dos instrumentos mais modernos são capazes de fornecer tais curvas, bem como o próprio termograma. A derivada pode revelar informações que não são detectáveis no termograma normal. Por exemplo, os três picos em 140°, 180° e 205°C sugerem que os três hidratos perdem umidade em diferentes temperaturas. Entretanto, todos perdem simultaneamente monóxido de carbono e então resulta um único pico estreito em 450°C.

31B ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada. Geralmente, o gradiente de temperatura envolve aquecimento da amostra e do material de referência de modo tal que a temperatura da amostra T_s cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura ΔT da amostra e da referência $T_r (\Delta T = T_r - T_s)$ é então monitorada e colocada em gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial, como aquele mostrado na Figura 31-7. O significado das várias partes desta curva é descrito na Seção 31B-2.

31B-1 Instrumentação

A Figura 31-8 mostra, de forma esquemática, o forno de um analisador térmico diferencial. Uns poucos miligramas da amostra *(S)* e uma substância inerte de referência *(R)* são colocados dentro de pequenos pratos de alumínio localizados acima dos termopares da amostra e da referência no

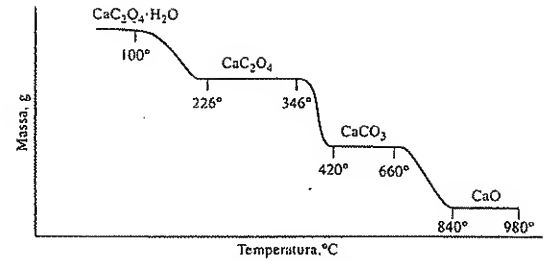


Figura 31-5 Um termograma para a decomposição de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ em uma atmosfera inerte *(de S. Peltier and C. Duval,* Anal. Chim. Acta, *1947*, 1, *345; com permissão)*

forno aquecido eletricamente.[4] O material de referência é uma substância inerte, como alumina, carbeto de silício ou pérolas de vidro.

O potencial de saída E_s do termopar da amostra é enviado a um microcomputador, no qual é feito o controle da corrente de entrada para o forno de tal forma que a temperatura da amostra aumenta linearmente e a uma velocidade predeterminada. O sinal do termopar da amostra também é convertido em temperatura T_s e é então registrado como a abcissa do termograma diferencial. A saída entre os termopares da amostra e da referência ΔE é amplificada e convertida a uma diferença de temperatura ΔT, que serve como a ordenada do termograma.

Geralmente, a câmara da amostra e da referência nos dispositivos térmicos diferenciais são projetados para permitir a circulação de um gás inerte, tal como nitrogênio, ou de um gás reativo, como oxigênio ou ar. Alguns sistemas também têm a capacidade de operar em pressões baixas ou altas.

31B-2 Princípios Gerais

A Figura 31-7 mostra um termograma diferencial ideal obtido pelo aquecimento de um polímero em um intervalo de temperatura suficiente para provocar, finalmente, sua decomposição. A diminuição inicial em ΔT é devido à *transição vítrea*, um fenômeno observado inicialmente quando muitos polímeros são aquecidos. A temperatura de transição vítrea T_g é a temperatura característica na qual os polímeros amorfos vítreos tornam-se flexíveis ou elásticos pelo começo do movimento combinado de segmentos grandes das moléculas de polímero. Acima de uma certa temperatura T_g, o polímero se altera de um vidro para uma borracha. Tal transição não envolve absorção ou liberação de calor de forma que não há variação de entalpia – isto é, $\Delta H = 0$. Entretanto, a capacidade calorífica da borracha é diferente daquela do vidro, o que resulta em um deslocamento para baixo da linha de base, conforme está mostrado na figura. Não há picos resultantes durante essa transição, pois a variação de entalpia é nula.

Dois máximos e um mínimo são observados no termograma da Figura 31-7, e todos são chamados de picos. Os dois máximos são os resultados de processos exotérmicos nos quais o calor é liberado da amostra, causando então o

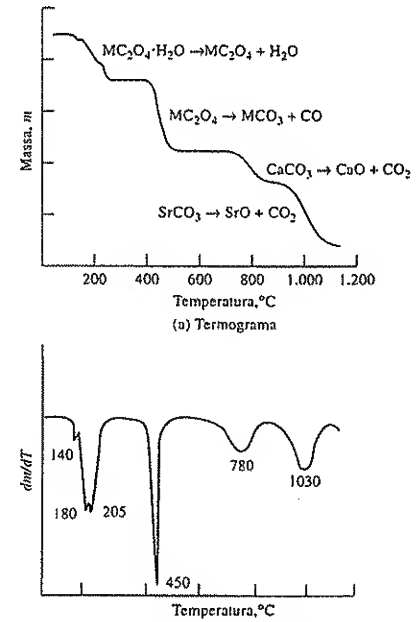


Figura 31-6 Decomposição de $CaC_4O_4 \cdot H_2O$, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$, e $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ *(de L. Erdey, G. Liptay, G. Svehla, e F. Paulik,* Talanta, 1962, 9, *490; com permissão)*

[4] Para uma descrição de vários instrumentos comerciais de DTA, veja L. Voress, *Anal. Chem.*, 1994, *66*, 1035A.

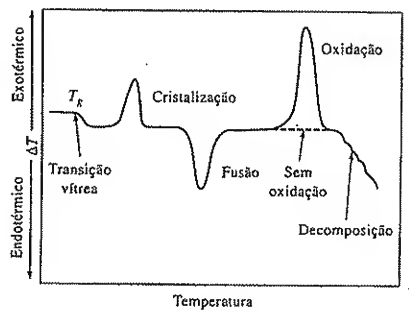


Figura 31-7 Esquema de um termograma diferencial mostrando os tipos de alterações encontradas em materiais poliméricos *(de R. M. Schulken Jr., R. E. Roy Jr., e R. H. Cox, J. Polymer Sci., Part C,* 1964, *6, 18. Reproduzido com a permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

aumento de temperatura; o mínimo, chamado de "fusão", é a conseqüência de um processo endotérmico no qual o calor é absorvido pelo analito. Aquecidos acima de uma temperatura característica, muitos polímeros amorfos começam a cristalizar como microcristais, liberando calor no processo. A formação de cristais é responsável pelo primeiro pico exotérmico mostrado na Figura 31-7. A área sob tal pico torna-se maior quanto mais lenta for a velocidade de aquecimento pois há mais tempo para a formação e crescimento de cristais sob estas circunstâncias.

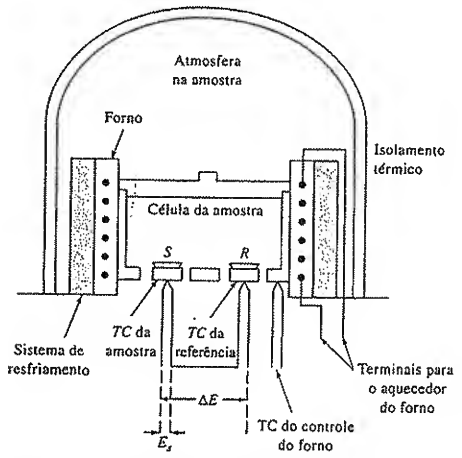


Figura 31-8 Representação esquemática de um instrumento típico para análise térmica diferencial (*TC* = termopar).

O segundo pico na figura é endotérmico e envolve a fusão dos microcristais formados no processo exotérmico inicial. O terceiro pico é exotérmico e é encontrado somente se o aquecimento é efetuado na presença de ar ou oxigênio. Este pico é o resultado da oxidação exotérmica do polímero. A variação final negativa em ΔT resulta da decomposição endotérmica do polímero para resultar em uma variedade de produtos.

Conforme está sugerido na Figura 31-7, os picos da análise térmica diferencial resultam tanto de modificações físicas como de reações químicas induzidas por variações de temperatura na amostra. Os processos físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização, absorção e dessorção. Adsorção e cristalização geralmente são exotérmicos. As reações químicas podem ser também exotérmicas ou endotérmicas. As reações endotérmicas incluem desidratação, redução em uma atmosfera gasosa e decomposição. As reações exotérmicas incluem oxidação no ar ou na presença de oxigênio, polimerização e reações catalíticas.

As áreas sob os picos nos termogramas diferenciais dependem da massa na amostra, m, da entalpia, ΔH, do processo físico ou químico e de certos fatores geométricos da condutividade térmica. Essas variáveis estão relacionadas pela equação

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H \qquad (31\text{-}1)$$

onde A é a área sob o pico, G é um fator de calibração que depende da geometria da amostra e k é uma constante relacionada com a condutividade térmica da amostra. A convenção de relacionar o sinal negativo a uma variação de entalpia exotérmica resulta no sinal negativo na equação. Para uma dada espécie, k' permanece constante desde que um número de variáveis, tais como a velocidade de aquecimento, o tamanho da partículas e a localização da amostra em relação ao termopar, seja cuidadosamente controlado. Nestas circunstâncias, a Equação 31-1 pode ser usada para determinar: (1) a massa de um analito particular se k' e ΔH puderem ser determinados por calibração; (2) a variação de entalpia se k' e m são conhecidos.

31B-3 Aplicações

A análise térmica diferencial encontra ampla aplicação na determinação do comportamento e na composição de produtos manufaturados e também de ocorrência natural. O número de aplicações é impressionante e pode ser apreciado examinando-se a monografia em dois volumes e recentes revisões no periódico *Analytical Chemistry*.[5] Seguem algumas aplicações ilustrativas.

A análise térmica diferencial é uma ferramenta poderosa e amplamente usada no estudo e na caracterização de polímeros. A Figura 31-7 ilustra o tipo de variações físicas e químicas nos materiais poliméricos que podem ser estudados empregando-se métodos térmicos diferenciais. Observe que as transições térmicas para um polímero ocorrem em um intervalo extenso de temperatura porque um polímero puro é uma mistura de espécies homólogas e não uma única espécie química.

[5] *Differential Thermal Analysis*, R. C. Mackenzie, Ed. New York: Academic Press, 1970; D. Dollimore, *Anal. Chem.*, 1996, *68*, 63R; 1994, *66*, 17R; 1992, *64*, 147R; 1990, *62*, 44R; 1988, *60*, 274R.

A Figura 31-9 mostra um termograma diferencial de uma mistura física de sete polímeros comerciais. Cada pico corresponde ao ponto de fusão de um dos componentes. O politetrafluoretileno (PFTE) tem um pico adicional em baixa temperatura devido a uma transição cristalina. Claramente, a análise térmica diferencial encontra uso potencial para a identificação de polímeros.

Medidas térmicas diferenciais têm sido usadas em estudos do comportamento térmico de compostos inorgânicos puros, bem como em substâncias inorgânicas, como silicatos, ferritas, argilas, óxidos, cerâmicas, catalisadores e vidros. Obtém-se, então, informação sobre processos como fusão, dessolvatação, desidratação, oxidação, redução, adsorção e reações de estado sólido.

A Figura 31-10 demonstra o uso da análise térmica diferencial para estudar o comportamento térmico de uma espécie inorgânica simples. O termograma diferencial foi obtido pelo aquecimento de oxalato de cálcio monoidratado em um fluxo de ar. Os dois mínimos indicam que a amostra tornou-se mais fria que o material de referência como conseqüência de duas reações endotérmicas, que são mostradas pelas equações abaixo dos mínimos. O único máximo indica que a oxidação do oxalato de cálcio para resultar em carbonato de cálcio e dióxido de carbono é exotérmica. Quando um gás inerte, como o nitrogênio, é substituído por ar como gás de purga, três mínimos são encontrados porque a decomposição do oxalato de cálcio agora é endotérmica, e os produtos são carbonato de cálcio e monóxido de carbono.

Uma aplicação importante da análise térmica diferencial é referente à geração de diagramas de fase e estudos de transições de fase. Um exemplo está mostrado na Figura 31-11, que é um termograma diferencial do enxofre, no qual o pico em 113°C corresponde à mudança da fase sólida da forma rômbica à monoclínica, enquanto que o pico em 124°C corresponde ao ponto de fusão do elemento. Sabe-se que o enxofre líquido existe em pelo menos três formas, e o pico em 179°C aparentemente envolve estas transições, enquanto que o pico em 446°C corresponde ao ponto de ebulição do enxofre.

O método térmico diferencial fornece um modo simples e preciso de determinar os pontos de fusão, ebulição e decomposição de compostos orgânicos. Geralmente, os dados parecem ser mais consistentes e reprodutíveis que os obtidos com plataforma de aquecimento ou um tubo capilar. A Figura 31-12 mostra termogramas para o ácido benzóico em pressão atmosférica *(A)* e em 200 psi *(B)*. O primeiro pico corresponde ao ponto de fusão e o segundo ao ponto de ebulição do ácido.

31C CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada. A diferença básica entre a calorimetria exploratória diferencial e a análise térmica diferencial é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em *energia*. Na análise térmica diferencial, são registradas as diferenças em temperatura. Os programas de temperatura para os dois métodos são similares. A calorimetria exploratória diferencial tem se tornado o mais usado de todos os métodos térmicos.

31C-1 Instrumentação

Dois tipos de métodos são empregados para se obter os dados de calorimetria exploratória diferencial. No *DSC de compensação de potências*, a amostra e o material referência são aquecidos por aquecedores separados, de forma que suas temperaturas sejam mantidas iguais enquanto as temperaturas são aumentadas (ou diminuídas) linearmente. No

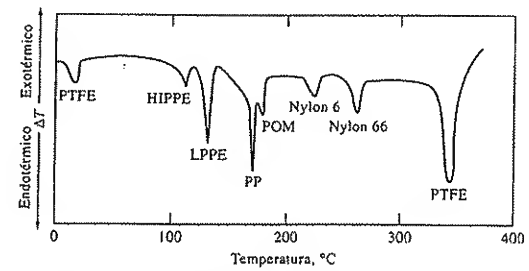


Figura 31-9 Termograma diferencial para uma mistura de sete polímeros. PTFE = politetrafluoroetileno; HIPPE = polietileno de alta pressão (baixa densidade); LPPE = polietileno de baixa pressão (alta densidade); PP = polipropileno; POM = polioximetileno *(de J. Chiu, DuPont Thermogram, 1965, 2(3), 9; com permissão)*

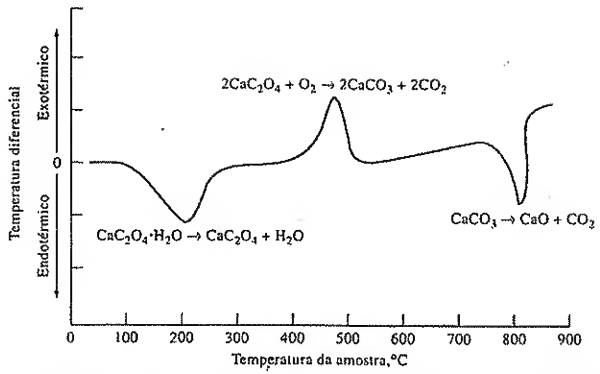


Figura 31-10 Termograma diferencial de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ na presença de O_2; a taxa de aumento de temperatura foi de 8°C/min *(de* Handbook of Analytical Chemistry, *L. Meites, Ed., p. 8-14. New York: McGraw-Hill, 1963, com permissão)*

DSC de fluxo de calor, a diferença no fluxo de calor sobre a amostra e a referência é medida conforme a temperatura é aumentada – ou diminuída – linearmente. Embora os dois métodos forneçam a mesma informação, a instrumentação para o dois é fundamentalmente diferente.[6]

DSC de Compensação de Potências

A Figura 31-13 mostra um esquema de um calorímetro de compensação de potências para a realização de medidas de DSC. O instrumento tem dois fornos independentes, um para aquecimento da amostra e outro para aquecimento da referência. Em um modelo comercial baseado neste projeto, os fornos são pequenos, pesando cada um cerca de um grama, uma característica que permite altas velocidades de aquecimento, congelamento e equilíbrio. Os fornos estão embutidos em um sistema grande de dissipação de calor de temperatura controlada. Acima dos fornos, estão os suportes para amostra e referência, que têm termômetros de resistência de platina embutidos para monitorar as temperaturas dos dois materiais continuamente.

São empregados dois circuitos de controle para obter-se termogramas diferenciais com o instrumento mostrado na Figura 31-13, um para controlar a temperatura média e um para controlar a temperatura diferencial. No circuito de controle da temperatura média, um programador fornece um sinal elétrico que é proporcional à temperatura média desejada para os suportes da amostra e da referência em função do tempo. Este sinal é comparado em um computador com a média dos sinais dos detectores da amostra e da

[6] Para uma descrição de vários instrumentos disponíveis comercialmente de ambos os tipos, veja D. Noble, *Anal. Chem.*, 1995, *67*, 323A.

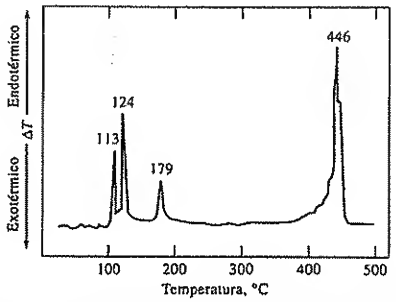


Figura 31-11 Termograma diferencial para o enxofre *(reproduzida com a permissão de J. Chiu,* Anal. Chem., *1963*, 35, *933. Copyright 1963 American Chemical Society)*

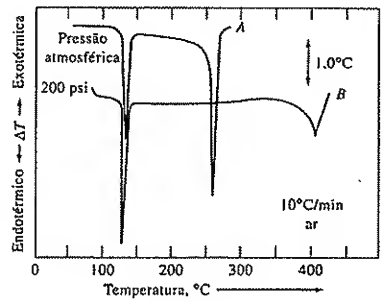


Figura 31-12 Termograma diferencial para o ácido benzóico. Curva *A*: a pressão atmosférica; curva *B*: a 200 psi *(De P. F. Levy, G. Nieuweboer, and L. C. Semanski,* Thermochim. Acta, *1970, 1, 433; com permissão)*

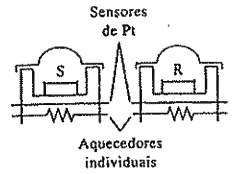


Figura 31-13 Esquema de fornos e suportes de amostra de DSC. S = amostra; R = referência *(cortesia de W. W. Wendlandt,* Thermal Analysis, *3a. ed., p. 346. New York: Wiley, 1986. Reproduzida com a permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

referência embutidos nos suportes da amostra e da referência. Qualquer diferença entre o sinal programado e o sinal médio do sensor de platina é usada para ajustar a temperatura média da amostra e da referência. A temperatura média é usada então como a abcissa do termograma.

No circuito de temperatura diferencial, os sinais da amostra e da referência vindos do sensor de platina são alimentados em um amplificador diferencial via um circuito comparador que determina qual é maior. A saída do amplificador, então, ajusta as potências de entrada aos dois fornos de modo que suas temperaturas sejam mantidas idênticas. Isto é, ao longo do experimento, a amostra e a referência são isotérmicas. Um sinal que é proporcional à diferença entre a potência de entrada dos dois fornos é também transmitido ao sistema de aquisição de dados. A diferença na potência, usualmente em miliwatts, é a informação mais freqüentemente colocada em gráfico como uma função da temperatura da amostra.

DSC de Fluxo de Calor

A Figura 31-14 mostra um esquema de uma célula comercial de DSC de fluxo de calor. O calor flui tanto na amostra como na referência via um disco de constantan termoelétrico aquecido eletricamente.[7] Pequenas panelas de alumínio para amostra e para a referência estão colocadas sobre as plataformas que se encontram sobre o disco de constantan. O calor é transferido através desses discos e para a amostra e a referência através das duas panelas. O fluxo diferencial de calor na amostra e referência é monitorado por termopares de área de Chromel/constantan formados pela junção entre a plataforma de constantan e os discos de Chromel® conectados na parte de baixo das plataformas. Pode ser mostrado que o fluxo diferencial de calor entre os dois pratos é diretamente proporcional à diferença na saída das duas junções dos termopares.[8] A temperatura da amostra é estimada por meio da junção Chromel/alumel sob o disco da amostra.

31C-2 Aplicações

A curva DSC para uma amostra amorfa de terftalato de polietileno está representada na Figura 31-15. A ordenada deste gráfico representa a entrada de energia em miliwatts. Observe a similaridade na aparência desta curva e da curva de DTA na Figura 31-7. Os dois picos iniciais em ambas as figuras originam-se da formação e fusão de microcristais. Uma transição vítrea é também evidente em ambos os casos, mas nenhum pico de oxidação é encontrado na curva DSC pois o experimento foi realizado em uma atmosfera de nitrogênio.

Os experimentos de calorimetria exploratória diferencial são normalmente realizados em modo de varredura de temperatura, mas ocasionalmente também são encontrados experimentos isotérmicos. A Figura 31-16 ilustra o uso de DSC para monitorar a cristalização isotérmica do polietileno. A área sob o pico isotérmico neste experimento pode ser

[7] Constantan é uma liga constituída de 60% de cobre e de 40% de níquel. Chromel é uma marca registrada para uma série de ligas que contém cromo, níquel e, às vezes, ferro.

[8] R. A. Baxter, em *Thermal Analysis*, R. F. Schwenker and P. D. Garn, Eds., Vol. 1, p. 68-70. New York: Academic Press, 1969.

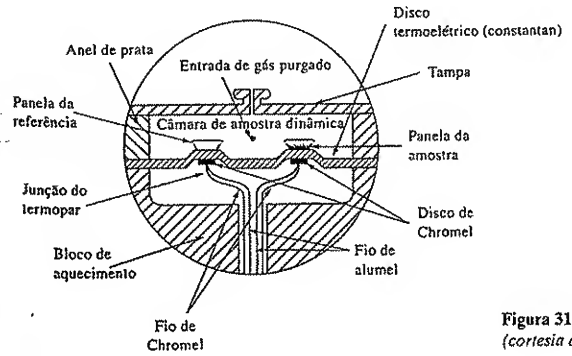


Figura 31-14 Esquema de uma célula de DSC de fluxo de calor *(cortesia de DuPont Instrument Systems, Wilmington, DE)*

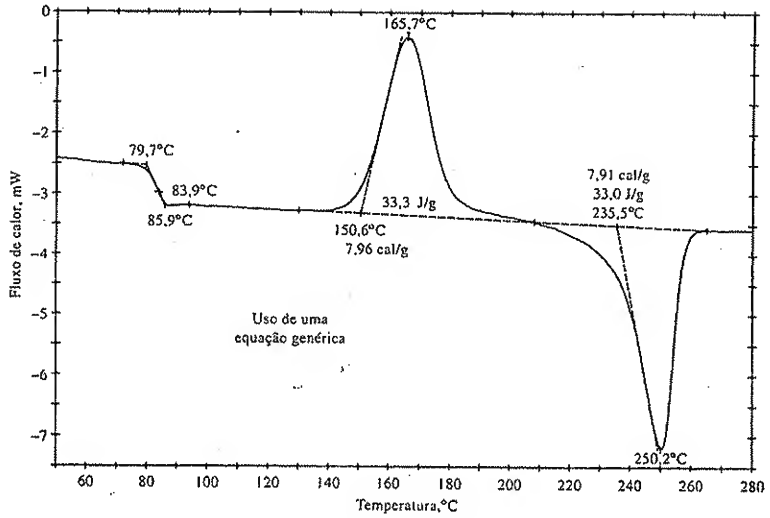


Figura 31-15 Saída da calorimetria exploratória diferencial de um instrumento térmico mostrando as transições térmicas para o terftalato de polietileno *(cortesia de DuPont Instrument Systems, Wilmington, DE)*

usada para estimar o grau de cristalização que ocorreu àquela temperatura. Observe que, a 124°C, são necessários 24 minutos para obter-se a cristalinidade máxima. Realizando experimentos similares em uma série de temperaturas, é possível caracterizar completamente o comportamento de cristalização deste material.

Os métodos térmicos diferenciais têm encontrado larga aplicação na indústria farmacêutica para teste de pureza de amostras de fármacos. A Figura 31-17 é um exemplo, no qual as curvas de DSC são usadas para determinar a pureza das preparações de fenacetina. Geralmente, as curvas desse tipo fornecem os dados de pureza com incertezas relativas de ±10%.

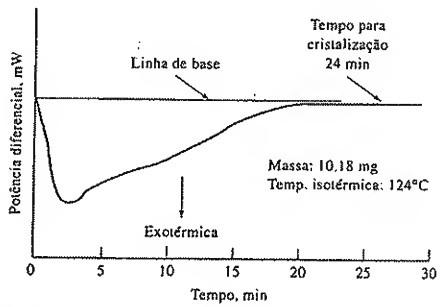


Figura 31-16 Curva DSC para cristalização isotérmica do polietileno.

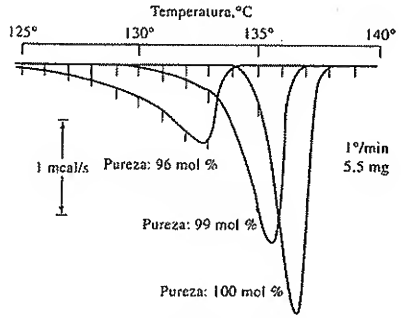


Figura 31-17 Estudo de amostras do fármaco fenacetina através de calorimetria exploratória diferencial *(reproduzida com a permissão de H. P. Vaughan and J. P. Elder,* Amer. Lab., *1974, 6(1), 58. Copyright 1974 by International Scientific Communications, Inc)*

31D QUESTÕES E PROBLEMAS

31-1 Descreva que quantidade é medida e como a medida é realizada para cada uma das seguintes técnicas: (a) análise termogravimétrica; (b) análise térmica diferencial; (c) calorimetria exploratória diferencial; (d) calorimetria exploratória diferencial isotérmica.

31-2 Uma amostra de 0,6025 g foi dissolvida, e os íons presentes Ca^{2+} e Ba^{2+} precipitaram como $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ e $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Os oxalatos foram então aquecidos em um dispositivo termogravimétrico deixando um resíduo com massa 0,5713 g no intervalo de 320° a 400°C e 0,4673 g no intervalo de 580° a 620°C. Calcule as porcentagens de Ca e de Ba na amostra.

31-3 A tabela seguinte resume alguns dados sobre três cloretos de ferro(III).

Composto	Massa Molecular	Ponto de Fusão (°C)
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270	37
$FeCl_3 \cdot 5/2\ H_2O$	207	56
$FeCl_3$	162	306

Esboce a curva termogravimétrica esperada, sabendo que uma mostra de 25,0 mg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ é aquecida de 0° a 400°C.

31-4 Por que as duas endotermas de baixa temperatura na Figura 31-12 são coincidentes enquanto os picos de alta temperatura estão deslocados?

31-5 Seria possível caracterizar, ao menos parcialmente, uma amostra de óleo de xisto, usando as técnicas descritas neste capítulo? Discuta resumidamente duas técnicas que seriam apropriadas para este propósito. Esboce as curvas típicas e discuta que informação poderia ser obtida e que problemas seriam encontrados.

31-6 Em métodos de análise térmica, por que o termopar para medida da temperatura da amostra quase nunca está imerso diretamente na amostra?

31-7 Enumere os tipos de mudanças físicas que podem resultar em picos endotérmicos e exotérmicos em DTA e DSC.

31-8 Enumere os tipos de mudanças químicas que podem resultar em picos endotérmicos e exotérmicos em DTA e DSC.

31-9 Por que as aplicações da termogravimetria são mais limitadas que as de DSC e DTA?

31-10 Por que a transição vítrea para um polímero não resulta em um pico endotérmico ou exotérmico?

31-11 Descreva a diferença entre os instrumentos DSC que utilizam compensação de potências e fluxo de calor.

Capítulo
32

Métodos Radioquímicos

A disponibilidade tanto de isótopos radioativos naturais como artificiais tornou possível o desenvolvimento de métodos analíticos (métodos radioquímicos) que são ao mesmo tempo sensíveis e específicos.[1] *Esses procedimentos caracterizam-se, em geral, pela exatidão e larga aplicabilidade; além disso, alguns deles minimizam ou eliminam a necessidade de separações químicas que são requeridas em outros métodos analíticos.*

Os métodos radioquímicos podem ser classificados, pela origem da radioatividade, em três tipos. Em ***análise por ativação****, a atividade é induzida por irradiação em um ou mais elementos da amostra, por radiação ou partículas adequadas (mais comumente nêutrons térmicos obtidos em um reator nuclear); a radioatividade resultante é então medida. Na segunda categoria, estão os métodos nos quais a radioatividade é introduzida fisicamente na amostra pela adição de uma quantidade medida de espécies radioativas chamadas de* ***traçadores radioativos****. A classe mais importante de métodos quantitativos baseada na introdução de espécies radioativas são os métodos de* ***diluição isotópica****, nos quais uma certa massa de um analito radioativo de atividade conhecida é adicionada a uma certa quantidade medida da amostra. Após a mistura ter sido homogeneizada, uma fração do componente de interesse é isolada e purificada; a análise é então baseada na atividade dessa fração. Além disso, os químicos orgânicos freqüentemente utilizam reagentes que foram marcados com traçadores radioativos para poder elucidar mecanismos de reação. A terceira classe de métodos envolve a medida da radioatividade que ocorre naturalmente em uma amostra. Exemplos desse tipo são as medidas de radônio no ar ambiente e de urânio em olarias e materiais cerâmicos.*

32A ISÓTOPOS RADIOATIVOS

Com uma exceção, todos os núcleos são constituídos de prótons e nêutrons; a exceção, é claro, é o núcleo de hidrogênio que consiste de um único próton. As propriedades químicas de um átomo são determinadas pelo seu número atômico Z, que é o número de prótons contidos em seu núcleo. A soma do número de nêutrons e prótons em um núcleo é o número de massa A.[2] Os isótopos dos elementos são átomos que têm o mesmo número atômico mas diferente número de massa. Isto é, o núcleo dos isótopos de um elemento contém o mesmo número de prótons mas número de nêutrons diferente.

Isótopos estáveis são aqueles para os quais nunca se observa decaimento espontâneo. *Isótopos radioativos (radionuclídeos)*, em contraste, sofrem desintegração espontânea até tornarem-se isótopos estáveis. A desintegração ou *decaimento radioativo* de isótopos ocorre com a emissão de radiação eletromagnética na forma de raios X ou raios gama (raios γ), com a formação de elétrons, pósitrons e núcleos de hélio, ou por *fissão* na qual um núcleo se quebra em núcleos menores.

[1] Para um tratamento detalhado de métodos radioquímicos, veja G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, and J. M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry*, 3a. ed. New York: Wiley, 1981; *Treatise on Analytical Chemistry*, P. J. Elving, V. Krivan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 14. New York: Wiley, 1986; H. J. Arnikar, *Essentials of Nuclear Chemistry*, 2nd. ed. New York: Wiley, 1987; W. D. Ehmann and D. E. Vance, *Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis*. New York: Wiley, 1991.

[2] A composição nuclear de isótopos do elemento X é indicada pelo símbolo ${}^{A}_{Z}X$ ou, algumas vezes, mais simplesmente como ${}^{A}X$, onde A é o número de prótons mais o número de nêutrons (número de massa), e Z é o número atômico ou o número de prótons.

32A-1 Produtos do Decaimento Radioativo

A Tabela 32-1 lista os tipos mais importantes (do ponto de vista de um químico) de radiação decorrentes do decaimento radioativo. Quatro deles – partículas alfa, partículas beta, fótons de raios gama e fótons de raios X – podem ser detectados e contados através dos vários sistemas de detecção descritos na Seção 12B-4. Então, a maioria dos métodos radioquímicos de análise está baseada na contagem de pulsos de eletricidade produzidos quando as partículas do decaimento ou os fótons atingem um detector de radiação.

32A-2 Processos de Decaimento

Os produtos listados na Tabela 32-1 resultam de vários tipos de processos de decaimento radioativo.

Decaimento Alfa

O decaimento alfa é um processo radioativo comum encontrado nos isótopos mais pesados. Os isótopos com números de massa menores que cerca de 150 ($Z \approx 60$) raramente emitem partículas alfa. Essa partícula é um núcleo de hélio que tem massa igual a 4 e carga +2. Um exemplo de decaimento alfa é mostrado pela equação

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \qquad (32\text{-}1)$$

Aqui, o urânio-238 (^{238}U) é convertido em tório-234 (^{234}Th), um nuclídeo *filho* que tem número atômico duas unidades menor que a do nuclídeo *pai*.

As partículas alfa de um processo de decaimento particular ou são monoenergéticas ou estão distribuídas entre umas poucas energias discretas. Por exemplo, o processo de decaimento como o indicado pela Equação 32-1 ocorre por dois caminhos distintos. O primeiro, que envolve 77% dos decaimentos, produz uma partícula alfa com uma energia de 4,196 MeV.[3] O segundo caminho (23% dos decaimentos) produz uma partícula alfa que tem uma energia de 4,149 MeV; esta reação é acompanhada da liberação de raios gama de 0,047 MeV.

As partículas alfa perdem progressivamente sua energia como resultado das colisões com a matéria e, finalmente, se convertem em átomos de hélio pela captura de dois elétrons de suas vizinhanças. Sua massa e carga relativamente grandes tornam as partículas alfa altamente efetivas na produção de pares de íons quando interagem com a matéria que atravessam; essa propriedade facilita a sua detecção e medida. Pela sua alta massa e carga, as partículas alfa têm um baixo poder de penetração na matéria. Em geral, a identidade de um isótopo, que é um emissor de partículas alfa, pode ser estabelecida pela medida do comprimento (ou alcance) sobre o qual as partículas alfa emitidas produzem pares de íons em um meio particular (geralmente o ar).

Pelo seu baixo poder de penetração, as partículas alfa são relativamente ineficientes para produção de isótopos artificiais.

TABELA 32-1 Características dos Produtos Comuns de Decaimento Radioativo

Produto	Símbolo	Carga	Número de Massa
Partículas alfa	α	+2	4
Partículas beta			
Elétron	β^-	−1	1/1.840 (~0)
Pósitron	β^+	+1	1/1.840 (~0)
Raios Gama	γ	0	0
Raios X	X	0	0
Nêutron	n	0	1
Neutrino	ν	0	0

Decaimento Beta

Qualquer reação nuclear na qual o número atômico Z varia mas o número de massa A não, é classificado como um decaimento β. São encontrados três tipos de decaimento β: *formação de elétrons* (β^-), *formação de pósitrons* (β^+) e *captura de elétrons*. Exemplos destes três processos são:

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^- + \bar{\nu}$$
$$^{65}_{30}Zn \rightarrow {}^{65}_{29}Cu + \beta^+ + \nu$$
$$^{48}_{24}Cr + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{48}_{23}V + \text{raios X}$$

Aqui, $\bar{\nu}$ e ν nas duas primeiras equações representam um antineutrino e um neutrino que não tem importância na química analítica. A terceira equação ilustra um processo de decaimento beta, chamado *captura de elétrons*. Neste processo, a captura de um elétron pelo núcleo de $^{48}_{24}Cr$ produz $^{48}_{23}V$, deixando uma vacância em um dos orbitais atômicos do vanádio (usualmente o 1*s*, ou orbital K, caso em que o processo é denominado *captura K*). Quando um elétron de um dos orbitais mais externos preenche a lacuna deixada pelo processo de captura, ocorre emissão de raios X. Observe que a emissão de um fóton de raios X *não é um processo nuclear*, mas a captura de um elétron pelo núcleo é.

Dois tipos de partículas β são criados pelo decaimento radioativo. As partículas β^- são elétrons negativos que se formam quando um dos nêutrons no núcleo é convertido em um próton. Em contraste, o pósitron (β^+), com a massa de um elétron, aparece quando o número de prótons no núcleo diminui de uma unidade. O pósitron tem uma existência transitória, sendo seu destino final a aniquilação, pela

[3] As energias associadas às reações nucleares geralmente são registradas em milhões de elétron-volts (MeV) ou milhares de elétron-volts (keV).

reação com um elétron, para resultar em dois fótons de raios gama de 0,511 MeV.

Em contraste com a emissão alfa, a emissão beta é caracterizada pela produção de partículas com um espectro contínuo de energia em um intervalo que vai de quase zero a um máximo que é característico para cada processo de decaimento. A partícula beta não é tão efetiva quanto a alfa na produção de pares iônicos por causa de sua massa pequena (cerca de 1/7.000 daquela de uma partícula alfa); ao mesmo tempo, seu poder de penetração é substancialmente maior. As energias beta, em geral, são expressas em termos da espessura de um absorvedor, normalmente alumínio, necessário para deter a partícula.

Emissão de Raios Gama

Muitos processos de emissão alfa e beta deixam um núcleo em um estado excitado, o qual retorna então ao estado fundamental em um ou mais passos quantizados com a liberação de raios gama monoenergéticos. É importante notar que os raios gama, exceto pela sua fonte, são indistinguíveis dos raios X de igual energia. Assim, os raios gama são produzidos por processos de relaxação nuclear, enquanto que os raios X surgem dos processos de relaxação eletrônica. O espectro de emissão de raios gama é característico de cada núcleo, o que pode ser útil na identificação de radioisótopos.

A radiação gama é altamente penetrante. Após sua interação com a matéria, os raios perdem energia por três mecanismos; a energia do fóton de raio gama determina o processo predominante. No caso de radiação gama de baixa energia, predomina o *efeito fotoelétrico*. Neste caso, o fóton de raio gama desaparece após a ejeção de um elétron de um orbital atômico (usualmente um orbital K) do átomo-alvo. A energia do fóton é totalmente perdida, em parte para vencer a energia de ligação do elétron e outra parte transferida ao elétron ejetado na forma de energia cinética. Para raios gama relativamente energéticos, ocorre o *efeito Compton*, no qual, um elétron também é ejetado de um átomo, mas adquire somente uma parte da energia do fóton. O fóton, agora com energia diminuída, recua, afastando-se do elétron e segue para outras interações Compton ou fotoelétricas. Se o fóton de raio gama possui energia suficientemente alta (pelo menos 1,02 MeV), pode ocorrer o processo de *produção de pares*, no qual, o fóton é totalmente absorvido na criação de um pósitron e um elétron no campo ao redor do núcleo.

Emissão de Raios X

Muitos processos resultam na perda de elétrons mais internos de um átomo. Os raios X são então formados a partir de transições *eletrônicas* nas quais os elétrons mais externos preenchem as vacâncias criadas pelo processo nuclear. Um dos processos é a captura de elétrons, discutida anteriormente. Um segundo processo, que pode resultar em raios X, é a *conversão interna*, um tipo de processo nuclear que é uma forma alternativa de emissão de raios gama. Nesse caso, uma interação eletromagnética entre o núcleo excitado e um elétron extranuclear resulta na ejeção de um elétron orbital com energia cinética igual à diferença entre a energia da transição nuclear e a energia de ligação do elétron (veja Seção 12A-3). A emissão deste assim chamado *elétron de conversão interna* deixa uma vacância em um orbital K, L ou mais alto; os raios X são emitidos assim que o orbital é preenchido por uma transição eletrônica.

32A-3 Taxas de Decaimento Radioativo

O decaimento radioativo (ou desintegração radioativa) é um processo completamente aleatório. Assim, embora não seja possível fazer previsões acerca do tempo de vida de um núcleo, pode-se descrever o comportamento de um conjunto de núcleos semelhantes através da expressão de velocidades de primeira ordem

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad (32\text{-}2)$$

onde N representa o número de núcleos radioativos de uma espécie particular na amostra em um instante t e λ é a *constante de decaimento* característica para o radioisótopo. Rearranjando esta equação e integrando em um intervalo entre $t = 0$ e $t = t$ (durante o qual o número de núcleos radioativos na amostra diminui de N_0 até N), obtemos:

$$\ln\frac{N}{N_0} = -\lambda t \qquad (32\text{-}3)$$

ou

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \qquad (32\text{-}4)$$

A *meia-vida* $t_{1/2}$ de um isótopo radioativo é definida como o tempo necessário para que metade do número de átomos radioativos em um amostra sofra decaimento; isto é, para que N seja igual a $N_0/2$. A substituição de $N_0/2$ por N na Equação 32-3 leva a:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \approx \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (32\text{-}5)$$

As meias-vidas de espécies radioativas compreendem desde pequenas frações de segundo até muitos bilhões de anos.

A *atividade A* de um radionuclídeo é definida pela sua velocidade de decaimento. Então, da Equação 32-2, podemos escrever:

$$A = \frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad (32\text{-}6)$$

A atividade é expressa em unidades de s^{-1}. O *becquerel* (Bq) corresponde a 1 decaimento por segundo, ou seja, 1 Bq = 1 s^{-1}. Uma unidade de atividade mais antiga, mas ainda muito usada, é o curie (Ci), que originalmente era definida como a atividade de 1 g de rádio-226. Um curie é igual a $3{,}70 \times 10^{10}$ Bq. Usualmente, em radioquímica analítica, as atividades dos analitos estão no intervalo de um nanocurie ou menos até uns poucos microcuries.

No laboratório, raramente são medidas as atividades absolutas porque quase nunca é possível atingir 100% de eficiência. Ao invés disso, emprega-se a *taxa de contagem R*, onde $R = cA$. Substituindo esta relação na Equação 32-6, resulta:

$$R = cA = c\lambda N \qquad (32\text{-}7)$$

Nesta expressão, c é uma constante chamada *coeficiente de detecção*, que depende da natureza do detector, da eficiência da contagem das desintegrações e do arranjo geométrico da amostra e do detector. A lei de decaimento dada pela Equação 32-4 pode ser escrita na forma

$$R = R_0 e^{-\lambda t} \qquad (32\text{-}8)$$

EXEMPLO 32-1

Em um período inicial de contagem, a taxa de contagem para uma amostra particular foi de 453 cpm (contagens por minuto). Em um segundo experimento realizado 420 minutos depois, a mesma amostra exibia uma taxa de contagem de 285 cpm. Se é possível assumir que todas as contagens são resultado do decaimento de um único isótopo, qual é a meia-vida daquele isótopo?

A Equação 32-8 pode ser usada para calcular a constante de decaimento, λ,

$$285\,\text{cpm} = 453\,\text{cpm}\; e^{-\lambda(420\,\text{min})}$$

$$\ln\left(\frac{285\,\text{cpm}}{453\,\text{cpm}}\right) = -\lambda(420\,\text{min})$$

$$\lambda = 1{,}10 \times 10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

A Equação 32-5 pode ser usada para calcular a meia-vida:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}693}{1{,}10 \times 10^{-3}\,\text{min}^{-1}} = 630\,\text{min}$$

32A-4 Estatística de Contagem[4]

Como veremos na Seção 32B, a radioatividade é medida por meio de um detector que produz um pulso de eletricidade para cada átomo que sofre decaimento. A informação quantitativa sobre as velocidades de decaimento é obtida pela contagem desses pulsos por um período específico. A Tabela 32-2 mostra dados típicos de decaimento de uma fonte radioativa, obtidos por contagens sucessivas durante um minuto. Como o processo de decaimento é aleatório, é observada uma considerável variação entre os dados. Então, as contagens por minuto vão desde 132 até 187.

TABELA 32-2 Variações em Contagens Durante Um Minuto de uma Fonte Radioativa

Minutos	Contagens	Minutos	Contagens
1	180	7	168
2	187	8	170
3	166	9	173
4	173	10	132
5	170	11	154
6	164	12	167

Contagem total = 2.004
Contagem média/min = $\bar{x}$ = 167

Embora o decaimento radioativo seja aleatório, os dados, particularmente para contagens baixas, não estão distribuídos de acordo com a Equação a1-13 (Apêndice 1), porque o processo de decaimento não segue um comportamento gaussiano. A razão pela qual os dados não estão distribuídos normalmente reside no fato que a radioatividade consiste de uma série de eventos discretos que não podem variar continuamente da forma que variam os erros indeterminados para os quais se aplica a distribuição gaussiana. Além disso, contagens negativas não são possíveis. Portanto, os dados não podem estar distribuídos simetricamente em torno da média.

Para descrever o comportamento radioativo com maior precisão, é necessário assumir uma *distribuição de Poisson*, que é dada pela equação

$$y = \frac{\mu^{x_i}}{x_i!} e^{-\mu} \qquad (32\text{-}9)$$

Aqui, y é a freqüência da ocorrência de uma dada contagem x_i e μ é a média para um conjunto grande de dados de contagem.[5]

Os dados colocados no gráfico da Figura 32-1 foram obtidos com a ajuda da Equação 32-9. As curvas mostram o desvio $(x_i - \mu)$ da contagem média verdadeira que poderia ser esperada se fossem feitas 1.000 repetições das observações com a mesma amostra. A curva A apresenta a distribuição para uma substância para a qual a contagem média verdadeira μ para o período selecionado é 5; as curvas B e C correspondem a amostras que têm médias verdadeiras de 15 e 35. Observe que os desvios *absolutos* tornam-se maiores com o aumento em μ, mas os desvios *relativos* tornam-se menores. Pode-se notar também que, para as duas contagens menores, a distribuição não é simétrica em torno da média. Essa falta de simetria é uma conseqüência da impossibilidade de se obter contagens negativas, enquanto sempre

[4] Para uma discussão mais completa, veja G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, and J. M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry*, 3rd. ed., Chapter 9. New York: Wiley, 1981.

[5] Na obtenção desta equação, assumiu-se que o período de contagem é pequeno em relação à meia-vida de forma que não ocorre mudança significativa no número de átomos radioativos. Restrições maiores incluem um detector que responda ao decaimento de um único isótopo e uma geometria de contagem invariante de forma que o detector responda a uma fração constante dos eventos de decaimento que ocorrem.

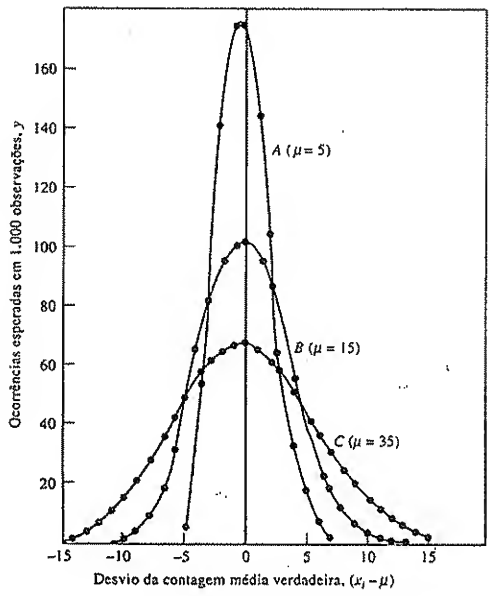


Figura 32-1 Desvio da contagem média verdadeira, $(x_i - \mu)$.

existe uma probabilidade finita de que uma dada contagem exceda a média por várias vezes.

Desvio-padrão dos Dados de Contagem

Em contraste com a Equação a1-13 (Apêndice 1) para uma distribuição gaussiana, a Equação 32-9 para uma distribuição de Poisson não contém um termo correspondente ao desvio-padrão, e pode ser mostrado que a largura das curvas, tal como as mostradas na Figura 32-1, dependem somente do número total de contagens para qualquer período dado.[6] Isto é,

$$\sigma_M = \sqrt{M} \qquad (32\text{-}10)$$

onde M é o número de contagens para qualquer período dado e σ_M é o desvio-padrão para uma distribuição de Poisson.

O desvio-padrão relativo σ_M/M é dado por:

$$\frac{\sigma_M}{M} = \frac{\sqrt{M}}{M} = \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad (32\text{-}11)$$

Então, embora o desvio-padrão absoluto aumente com o número de contagens, o desvio-padrão relativo diminui.

[6] Veja nota de rodapé 4.

A taxa de contagens R é igual a M/t. Para obter o desvio-padrão em R, aplicamos a Equação a1-28 (Apêndice 1), que resulta em:

$$\sigma_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)^2 \sigma_T^2$$

Geralmente, o tempo pode ser medido com tal precisão que $\sigma_T^2 \sim 0$. A derivada parcial de R com relação a M é $1/t$. Então,

$$\sigma_R^2 = \frac{\sigma_M^2}{t^2}$$

Tomando a raiz quadrada desta equação e substituindo na Equação 32-10, teremos:

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{M}}{t} = \frac{\sqrt{Rt}}{t} = \sqrt{\frac{R}{t}} \qquad (32\text{-}12)$$

$$\frac{\sigma_R}{R} = \frac{\sqrt{Rt}/t}{R} = \sqrt{\frac{1}{Rt}} \qquad (32\text{-}13)$$

EXEMPLO 32-2

Calcule os desvios-padrão absoluto e relativo na taxa de contagem para **(a)** a primeira entrada na Tabela 32-2 e **(b)** a média de todos os dados na tabela.

(a) Aplicando a Equação 32-12, temos:

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{M}}{t} = \frac{\sqrt{180}}{1\,\text{min}} = 13{,}4\,\text{cpm}$$

$$\frac{\sigma_R}{R} = \frac{13{,}4\,\text{cpm}}{180\,\text{cpm}} \times 100\% = 7{,}4\%$$

(b) Para o conjunto completo,

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{2.004}}{12} = 3{,}73\,\text{cpm} = 3{,}7\,\text{cpm}$$

$$\frac{\sigma_R}{R} = \frac{3{,}73}{167} \times 100\% = 2{,}2\%$$

Intervalos de Confiança para Contagem

Na Seção a1B-2 (Apêndice 1), o intervalo de confiança para uma medida foi definido como os limites em torno de uma quantidade medida dentro dos quais espera-se que esteja a média verdadeira com uma probabilidade preestabelecida. Quando o desvio-padrão medido é tido como uma boa aproximação do desvio-padrão verdadeiro ($s \rightarrow \sigma$), o limite de confiança LC é dado pela Equação a1-18:

$$\text{LC para } \mu = \bar{x} \pm z\sigma$$

Para taxas de contagem, esta equação toma a forma

$$\text{LC para } R = R \pm z\sigma_R \qquad (32\text{-}14)$$

onde z é dependente do nível de confiança desejado. Alguns valores para z estão na Tabela a1-3.

EXEMPLO 32-3

Calcule os limites de confiança de 95% para **(a)** a primeira entrada na Tabela 32-2 e **(b)** a média de todos os dados na tabela.

(a) No Exemplo 32-2, encontramos que σ_R = 13,4 cpm. A Tabela a1-3 (Apêndice 1) revela que z = 1,96 para um nível de confiança de 95%. Então, para R:

$$95\%\ \text{LC} = 180\,\text{cpm} \pm 1{,}96 \times 13{,}4\,\text{cpm}$$
$$= 180\ (\pm 26)\,\text{cpm}$$

(b) Neste exemplo, σ_R era igual a 3,73 cpm, e

$$95\%\ \text{LC para } R = 167\,\text{cpm} \pm 1{,}96 \times 3{,}73\,\text{cpm}$$
$$= 167\ (\pm 7)\,\text{cpm}$$

Então, há 95 chances em 100 de que o valor verdadeiro para R (a média de 12 minutos de contagem) esteja entre 160 e 174 contagens/minuto. Para uma única contagem na parte (a), 95 dentre 100 vezes, o valor verdadeiro estará entre 154 e 206 contagens/minuto.

A Figura 32-2 ilustra a relação entre a contagem total e os níveis toleráveis de incerteza conforme calculado a partir da Equação 32-14. Observe que o eixo horizontal é logarítmico; então, uma diminuição na incerteza relativa por um fator de 10 requer que o número de contagens seja aumentado por um fator de 100.

Correções Devido à Radiação de Fundo

A contagem registrada em uma análise radioquímica inclui a contribuição de outras fontes além da amostra. A atividade da radiação de fundo (*background*, em inglês) pode ser atribuída à existência de quantidades mínimas de isótopos de radônio na atmosfera, a materiais usados na construção do laboratório, à contaminação acidental dentro do laboratório, à radiação cósmica e à liberação de materiais radioativos na atmosfera terrestre. Para que seja possível obter um ensaio verdadeiro, é necessário então corrigir a contagem total pela radiação de fundo. O período de contagem necessário para isso, em geral, difere daquele para a amostra, sendo mais conveniente empregar as taxas de contagem. Então,

$$R_c = R_x - R_b \qquad (32\text{-}15)$$

onde R_c é a contagem corrigida e R_x e R_b são os valores para a amostra e radiação de fundo, respectivamente. O desvio-padrão da contagem corrigida pode ser obtido pela aplicação da Equação (1) na Tabela a1-5 (Apêndice 1). Então,

$$\sigma_{R_c} = \sqrt{\sigma_{R_x}^2 + \sigma_{R_b}^2}$$

Substituindo a Equação 32-12 nesta equação, teremos:

$$\sigma_{R_c} = \sqrt{\frac{R_x}{t_x} + \frac{R_b}{t_b}} \qquad (32\text{-}16)$$

EXEMPLO 32-4

Em um período de 10 minutos, resultaram 1.800 contagens para uma amostra. Encontrou-se para a radiação de fundo um valor de 80 contagens em 4 minutos. Calcule a incerteza absoluta na taxa de contagem, corrigida para um nível de confiança de 95%.

$$R_x = \frac{1.800}{10} = 180\,\text{cpm}$$

$$R_b = \frac{80}{4} = 20\,\text{cpm}$$

Substituindo na Equação 32-16, resulta:

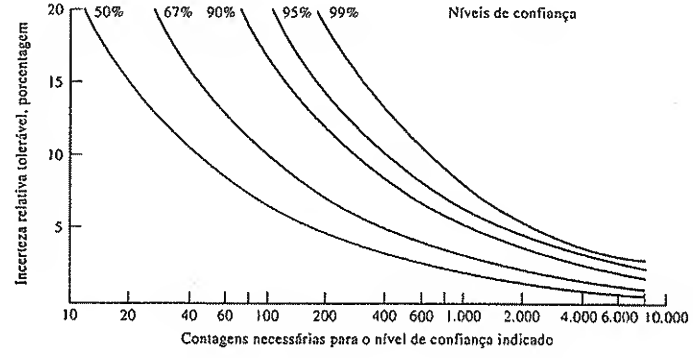


Figura 32-2 Incerteza relativa na contagem.

$$\sigma_{R_c} = \sqrt{\frac{180}{10} + \frac{80}{4}} = 6,2 \text{ cpm}$$

Para um nível de confiança de 95%,

$$\text{LC para } R_c = (180 - 20) \pm 1,96 \times 6,2$$
$$= 160 \pm 12 \text{ cpm}$$

Então, as chances são de 95 em 100 que a contagem verdadeira esteja entre 148 e 172 cpm.

32B INSTRUMENTAÇÃO

A radiação proveniente de fontes radioativas pode ser detectada e medida essencialmente da mesma forma que a radiação X (Seções 12B-4 e 12B-5). Transdutores a gás, contadores de cintilação e detectores de semicondutores são sensíveis a partículas alfa e beta e a raios gama porque a absorção dessas partículas produz ionização ou fotoelétrons, que, por sua vez, produzem milhares de pares de íons. Um pulso elétrico detectável é então produzido para cada partícula que atinge o transdutor.

32B-1 Medidas de Partículas Alfa

A fim de minimizar a auto-absorção, as amostras emissoras de partículas alfa geralmente são contadas na forma de depósitos finos preparados por eletrodeposição ou por destilação e condensação. Freqüentemente, esses depósitos são selados com janelas finas e contados em contadores proporcionais de fluxo sem janela ou em câmaras de ionização. Alternativamente, as amostras são colocadas imediatamente adjacentes a um detector de estado sólido, geralmente sobre vácuo, para a contagem. Os cintiladores líquidos (veja próxima seção) têm se tornado cada vez mais importantes para a contagem de emissores alfa pela facilidade de preparação da amostra e alta sensibilidade para a detecção de partículas alfa.

Como mencionado anteriormente, o espectro de partículas alfa consiste de picos de energia discretos e característicos, que são úteis para identificação. Os analisadores de altura de pulsos (Seção 12B-5) permitem o registro de espectros de partículas alfa.

32B-2 Medidas de Partículas Beta

Para fontes beta com energias maiores que 0,2 MeV, uma camada uniforme de amostra é normalmente contada com um contador Geiger de janela fina ou um contador proporcional. Para emissores beta de baixa energia, tais como carbono-14, enxofre-35 e trítio, os cintiladores líquidos são preferíveis. Nesse caso, a amostra é dissolvida em uma solução do composto cintilador. Um frasco contendo a solução é colocado entre as duas fotomultiplicadoras contidas em um recipiente sem incidência de luz. A saída dos dois tubos é conectada a um *contador de coincidências*, um dispositivo eletrônico que registra uma contagem somente quando pulsos vindos dos dois transdutores chegam ao mesmo tempo. O contador de coincidência reduz o ruído de fundo dos detectores e amplificadores por causa da baixa probabilidade de que tal ruído possa afetar ambos os sistemas simultaneamente. A contagem da radiação beta utilizando cintiladores líquidos é provavelmente a responsável pela maioria das determinações radioisotópicas, devido ao seu vasto uso em laboratórios clínicos. Os analisadores de altura de pulsos são menos úteis para os espectros beta porque estes, em geral, são contínuos.

32B-3 Medidas de Radiação Gama

A radiação gama é detectada e medida pelos métodos descritos nas Seções 12B-4 e 12B-5 para radiação X. A interferência de radiação alfa e beta é facilmente evitada filtrando-se a radiação com uma peça fina de alumínio ou Mylar.[7]

Espectrômetros de raios gama são similares aos analisadores de altura de pulsos descritos na Seção 12B-5. Um arranjo comum é apresentado na Figura 32-3. A Figura 32-4 mostra um espectro de referência típico de raios gama obtido em um analisador de 4.000 canais. Os picos característicos para os vários elementos estão superpostos ao espectro contínuo que se origina principalmente do efeito Compton.

A Figura 32-5 mostra um esquema de um contador de cintilações *tipo poço* que é usado para contagem de raios gama. A amostra é colocada em um pequeno frasco e este, em uma cavidade cilíndrica ou poço no cristal cintilador do contador.

32C MÉTODOS DE ATIVAÇÃO POR NÊUTRONS

Os *métodos de ativação* estão baseados na medida da radioatividade que tenha sido induzida nas amostras pela irradiação por nêutrons ou partículas carregadas, tais como hidrogênio, deutério ou íons hélio.[8]

32C-1 Nêutrons e Fontes de Nêutrons

Três fontes de nêutrons são empregadas nos métodos de ativação por nêutrons: *reatores, radionuclídeos* e *aceleradores*. Todos produzem nêutrons altamente energéticos (no intervalo de MeV), que usualmente atravessam materiais moderadores de forma a reduzir suas energias a uns poucos centésimos de elétron-volt. As perdas de energia para o moderador ocorrem por *espalhamento elástico*, no qual os nêutrons são rebatidos pelos núcleos, transferindo parte de sua energia cinética a cada núcleo com os quais se chocam no material moderador. Finalmente, os núcleos atingem a temperatura de equilíbrio com suas vizinhanças. Os nêutrons que têm essa energia (cerca de 0,04 eV) são chamados de *nêutrons térmicos*, e o processo de moderação de nêutrons de alta energia a condições térmicas é chamado de *termalização*. Os moderadores mais eficientes são as substâncias de baixo peso molecular, tais como água, óxido de deutério e parafina.

A maioria dos métodos de ativação está baseada em nêutrons térmicos, que reagem eficientemente com a maio-

[7] Para um livro-texto sobre a aplicação de espectrômetros gama em radioquímica, veja G. Gilmore and J. D. Hemingway. *Practical Gamma-Ray Spectrometry*. New York: Wiley, 1995.

[8] Monografias sobre métodos de ativação por nêutrons, incluem: *Nondestructive Activation Analysis*, S. Amiel, Ed. New York: Elsevier, 1981; S. J. Parry, *Activation Spectrometry in Chemical Analysis*. New York: Wiley, 1991; *Activation Analysis*, Vol. I e II, Z. B. Alfassi, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989; W. D. Ehmann and D. E. Vance, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1989, *20*(6), 405.

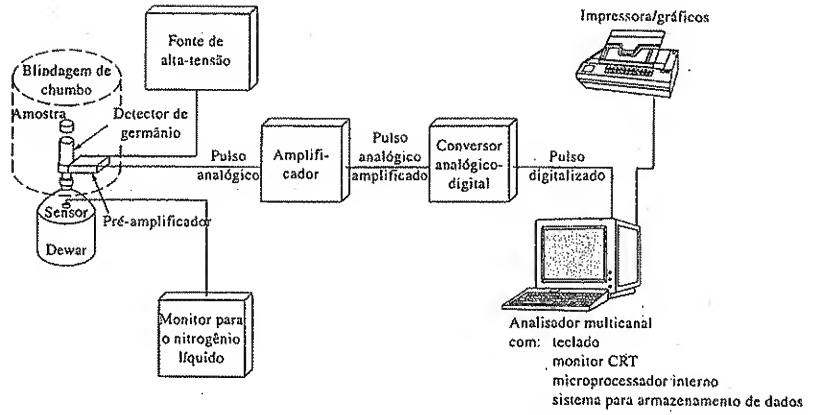


Figura 32-3 Diagrama esquemático de um espectrômetro gama equipado com um detector de germânio de alta pureza *(cortesia de Nuclear Data, Inc., Schamburg, Illinois)*

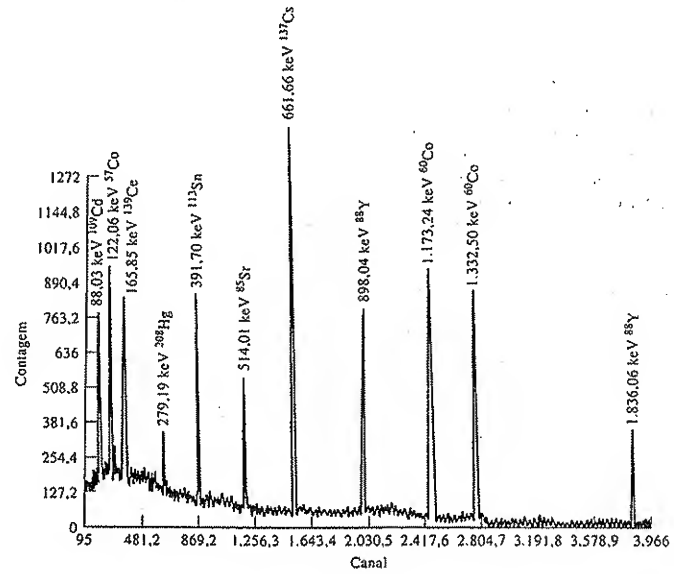


Figura 32-4 Espectro de raios gama de uma fonte de referência calibrada.

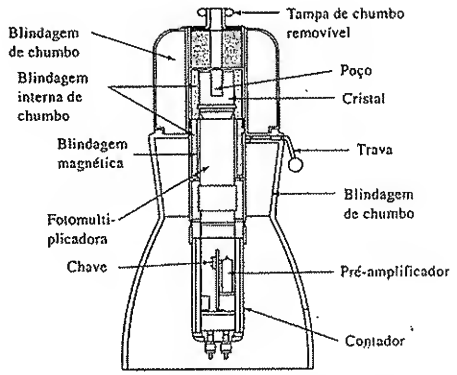


Figura 32-5 Um cintilador tipo poço *(cortesia de Texas Nuclear Division, Ramsey Engineering Co. Austin, TX. Anteriormente, Nuclear-Chicago Corporation)*

ria dos elementos de interesse analítico. Para alguns dos elementos mais leves, entretanto, tais como nitrogênio, oxigênio, flúor e silício, os *nêutrons rápidos*, que possuem energias de cerca de 14 MeV, são mais eficientes para induzir a radioatividade. Tais nêutrons são comumente produzidos em aceleradores.

Reatores

Os reatores nucleares são fontes de nêutrons térmicos abundantes e são, portanto, largamente usados para análise por ativação. Um reator de pesquisa típico tem um fluxo de nêutrons de 10^{11} a 10^{14} n $cm^{-2}s^{-1}$. As altas densidades de nêutrons levam a limites de detecção, para muitos elementos, no intervalo de 10^{-3} a 10 μg.

Fontes de Nêutrons Radioativos

Os isótopos radioativos são fontes de nêutrons convenientes e relativamente baratas para a análise por ativação. Suas densidades de fluxo de nêutrons atingem entre 10^5 a 10^{10} n $cm^{-2}s^{-1}$. Como conseqüência, os limites de detecção não são geralmente tão bons como aqueles em que um reator atua como fonte.

Uma fonte radioativa comum de nêutrons é um elemento transurânico que sofre fissão espontânea produzindo nêutrons. O exemplo mais comum desse tipo de fonte consiste de ^{238}Cf (califórnio), que tem uma meia-vida de 2,6 anos. Cerca de 3% de seu decaimento ocorre por fissão espontânea, o que leva a 3,8 nêutrons por fissão. As densidades de fluxo térmico da ordem de 3×10^7 n $cm^{-2}s^{-1}$ ou maiores são obtidas com fontes desse tipo.

Os nêutrons podem ser produzidos também preparando-se uma mistura de um emissor alfa, como plutônio, amerício ou cúrio, com um elemento leve, como berílio. Uma fonte desse tipo comumente usada está baseada na reação

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n + 5,7\,MeV$$

Para produzir nêutrons térmicos, normalmente é empregado um recipiente de parafina como moderador.

Aceleradores

Aceleradores de partículas carregadas de bancada estão disponíveis comercialmente para a geração de nêutrons. Um gerador típico consiste de uma fonte de íons que libera íons deutério para uma área onde eles são acelerados através de um potencial de cerca de 150 kV a um alvo que contém trítio absorvido sobre titânio ou zircônio. A reação é:

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$$

Os nêutrons produzidos dessa forma têm energias da ordem de 14 MeV e são úteis para a ativação de elementos mais leves.

32C-2 Interações de Nêutrons com a Matéria

As características básicas dos nêutrons estão na Tabela 32-1. Os nêutrons livres não são estáveis e decaem com uma meia-vida de cerca de 10.3 minutos gerando prótons e elétrons. Entretanto, os nêutrons livres não subsistem tempo suficiente para desintegrar-se dessa forma pela sua forte tendência em reagir com os materiais do meio ambiente. A alta reatividade dos nêutrons origina-se de sua carga nula, que permite sua aproximação a núcleos carregados sem interferência de forças coulombianas.

A *captura de nêutrons* é a reação mais importante para os métodos de ativação. Um nêutron é capturado pelo núcleo do analito para dar um isótopo com o mesmo número atômico, mas com um número de massa maior em uma unidade. O novo nuclídeo está em um estado altamente excitado porque adquiriu cerca de 8 MeV de energia por sua ligação com o nêutron. Esse excesso de energia é liberado por *emissão induzida de raios gama* ou emissão de uma ou mais partículas nucleares, tais como nêutrons, prótons ou partículas alfa. Um exemplo de uma reação que produz raios gama induzidos é

$$^{23}_{11}Na + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{24}_{11}Na + \gamma$$

Comumente, as equações desse tipo são escritas de forma abreviada, como:

$$^{23}_{11}Na(n,\gamma)\,^{24}_{11}Na$$

Os raios gama formados por reações de captura são de interesse analítico em casos especiais, mas o radionuclídeo produzido (^{24}Na) geralmente é de utilidade muito maior.

32C-3 Teoria dos Métodos de Ativação

A velocidade de formação de um núcleo radioativo a partir de um único isótopo, quando exposto a um fluxo de nêutrons, é dada por:

$$\frac{dN^*}{dt} = N\phi\sigma$$

onde dN^*/dt é a velocidade de formação de partículas ativas em nêutrons por segundo (n/s), N é o número de átomos-alvo estáveis, ϕ é o fluxo médio em $cm^{-2}s^{-1}$, e σ é a seção transversal de captura em cm^2/átomo-alvo.[9] A última grandeza é a medida da probabilidade dos núcleos reagirem com um nêutron de uma determinada energia. As tabelas de seção transversal de reação para nêutrons térmicos listam valores para σ em *barns*, b, onde 1 b = 10^{-24} cm^2/átomo-alvo.

Uma vez formados, os núcleos radioativos decaem a uma velocidade de $-dN^*/dt$ dada pela Equação 32-2. Isto é:

$$\frac{-dN^*}{dt} = \lambda N^*$$

Então, durante a irradiação com um fluxo uniforme de nêutrons, a velocidade resultante de formação de partículas ativas é

$$\frac{dN^*}{dt} = N\phi\sigma - \lambda N^*$$

Quando se integra esta equação desde o instante 0 até t, obtemos:

$$N^* = \frac{N\phi\sigma}{\lambda}[1 - \exp(-\lambda t)]$$

A substituição da Equação 32-5 no termo exponencial, resulta:

$$N^* = \frac{N\phi\sigma}{\lambda}\left[1 - \exp\left(-\frac{0,693t}{t_{1/2}}\right)\right]$$

A última equação pode ser rearranjada para fornecer o produto λN^*, que é a atividade A (veja Equação 32-6). Então,

$$A = \lambda N^* = N\phi\sigma\left[1 - \exp\left(-\frac{0,693t}{t_{1/2}}\right)\right] = N\phi\sigma S \qquad (32\text{-}17)$$

onde S é o *fator de saturação*, que é igual a um menos o termo exponencial.

A equação precedente pode ser escrita em termos das medidas experimentais de velocidade, substituindo-se a Equação 32-7 para resultar em

$$R = N\phi\sigma c\left[1 - \exp\left(-\frac{0,693t}{t_{1/2}}\right)\right] = N\phi\sigma cS \qquad (32\text{-}18)$$

A Figura 32-6 mostra o gráfico que representa esta relação em três níveis de fluxo de nêutrons. A abcissa é a relação do tempo de irradiação com a meia-vida do isótopo ($t/t_{1/2}$). Em cada caso, a taxa de contagem se aproxima de um valor constante, no qual a velocidade de formação e de desintegração do isótopo se aproximam uma da outra. Claramente, a irradiação por períodos maiores que quatro ou cinco meias-vidas para um isótopo resultará em um pequeno aumento na sensibilidade.

Em muitas análises, a irradiação da amostra e do padrão é realizada por um período suficientemente longo para que seja possível atingir a saturação. Nestas circunstâncias, todos os termos, exceto N, no lado direito da Equação 32-18 são constantes, e o número de radionuclídeos do analito é diretamente proporcional à taxa de contagem. Se o nuclídeo pai, ou alvo, ocorre naturalmente, a massa do analito w pode ser obtida de N, multiplicando-se pelo número de Avogadro, a abundância natural do isótopo analito, e a massa atômica. Como todos estes valores são constantes, a massa do analito é diretamente proporcional à taxa de contagem. Então, se usamos os subscritos x e s para representar amostra e padrão, respectivamente, podemos escrever:

$$R_x = kw_x \qquad (32\text{-}19)$$

$$R_s = kw_s \qquad (32\text{-}20)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade. Dividindo uma equação pela outra e rearranjando, chegamos à equação básica para o cálculo de massa do analito em uma amostra desconhecida:

$$w_x = \frac{R_x}{R_s}w_s \qquad (32\text{-}21)$$

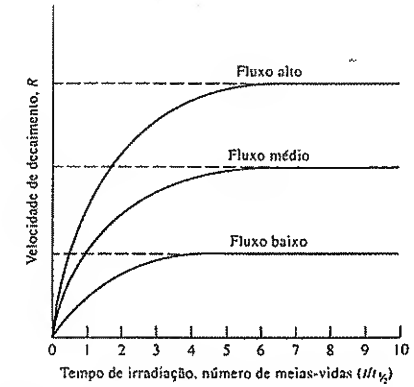


Figura 32-6 Efeito do fluxo de nêutrons e do tempo sobre a atividade induzida em uma amostra.

[9] Aqui usamos o símbolo N^* para distinguir o número de núcleos radioativos do número de núcleos estáveis N.

32C-4 Considerações Experimentais em Métodos de Ativação

A Figura 32-7 apresenta um diagrama de blocos mostrando o fluxo de amostras e padrões nos dois métodos de ativação mais comuns, *destrutivo* e *não-destrutivo*. Em ambos os procedimentos, a amostra e um ou mais padrões são irradiados simultaneamente por nêutrons (ou outros tipos de radiação). As amostras podem ser sólidas, líquidas ou gasosas, embora sejam mais comuns as duas primeiras. Os padrões devem ser o mais parecidos possível com as amostras, tanto física como químicamente. Geralmente, as amostras e os padrões são colocados em pequenos frascos de polietileno; frascos de quartzo selados também são usados algumas vezes. Deve-se tomar cuidado para assegurar que as amostras e os padrões sejam expostos ao mesmo fluxo de nêutrons. O tempo de irradiação depende de uma variedade de fatores e, com freqüência, é determinado empiricamente. Normalmente, é empregado um tempo de exposição de aproximadamente três a cinco vezes a meia-vida do analito produzido (veja Figura 32-6). Os tempos de irradiação variam de vários minutos a várias horas.

Depois que a irradiação termina, a amostra e os padrões são deixados para sofrer decaimento (ou "resfriamento") por um período que novamente varia de poucos minutos a várias horas. Durante o resfriamento, ocorre o decaimento de interferentes de vida curta, de forma que não afetam o resultado da análise. Outra razão para a amostra irradiada resfriar é a de reduzir o perigo à saúde associado à contagem do material.

Métodos Não-Destrutivos

Como mostrado na Figura 32-7, no método não-destrutivo, a amostra e os padrões são contados diretamente após o resfriamento. Nesse caso, a capacidade de um espectrômetro de raios gama de discriminar radiações de diferentes energias provê a seletividade. A Equação 32-21 é então usada para calcular a quantidade de analito contida na amostra analisada.

EXEMPLO 32-5

Duas alíquotas de 5,00 mL de água de rio foram tomadas para análise de ativação por nêutrons. Foi adicionado a uma alíquota exatamente 1,00 mL de uma solução-padrão contendo 1,00 μg de Al^{3+} e em outra, 1,00 mL de água deionizada. As duas amostras foram irradiadas simultaneamente em um fluxo homogêneo de nêutrons. Após um breve período de resfriamento, foi feita a contagem da radiação proveniente do decaimento de ^{28}Al. A solução diluída com água forneceu uma contagem de 2.315 cpm, enquanto que a solução em que tinha sido adicionado Al^{3+} forneceu uma contagem de 4.197 cpm. Calcule a massa de Al na amostra de 5,00 mL.

Estamos lidando com um problema de adição de um único padrão, que pode ser resolvido com as Equações 32-19 e 32-20. Então,

$$2.315 = kw_x$$
$$4.197 = k(w_x + w_s) = k(w_x + 1{,}00)$$

Resolvendo estas duas equações, chegamos a:

$$w_x = 1{,}23\ \mu g$$

O sucesso do método não-destrutivo requer que o espectrômetro seja capaz de isolar o sinal de radiação gama produzido pelo analito dos sinais que se originam de outros componentes. Se é possível ou não uma resolução adequada, depende da complexidade da amostra, da presença ou ausência de elementos que produzem raios gama de mesma ordem de energia que a do elemento de interesse, e do poder de resolução do espectrômetro. Melhorias no poder de resolução, que, nas últimas três décadas, têm sido uma conseqüência do desenvolvimento de detectores de germânio de alta pureza (Seção 12B-4), aumentaram grandemente as aplicações do método não-destrutivo. A grande vantagem da aproximação não-destrutiva é a sua simplicidade em termos de preparação das amostras e o tempo mínimo requerido pelo operador para completar uma análise. Na verdade,

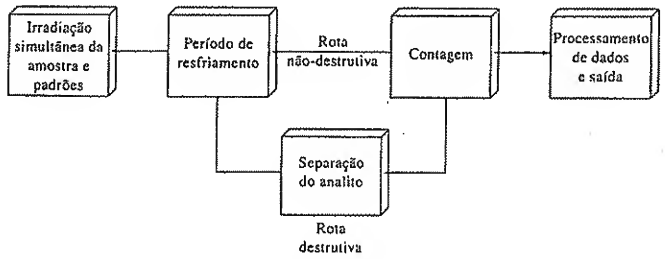


Figura 32-7 Diagrama de fluxo para dois tipos de métodos de ativação por nêutrons.

os equipamentos de ativação modernos são amplamente automatizados.

Métodos Destrutivos

Como mostrado na parte inferior da Figura 32-7, um método destrutivo requer que o analito esteja separado de outros componentes da amostra antes da contagem. Neste caso, uma quantidade conhecida de amostra irradiada é dissolvida e o analito separado por precipitação, extração, troca iônica ou cromatografia. O material isolado ou uma fração conhecida dele é então contado através de sua atividade gama – ou beta. Assim como no método não-destrutivo, os padrões devem ser irradiados simultaneamente e tratados de modo idêntico. A Equação 32-21 é usada para calcular os resultados da análise.

32C-5 Aplicações da Ativação por Nêutrons

Os métodos de ativação por nêutrons oferecem muitas vantagens, incluindo alta sensibilidade, uma preparação mínima da amostra e a facilidade de calibração. Geralmente, esses procedimentos são não-destrutivos e, por essa razão, são aplicados à análise de objetos de arte, moedas, amostras forenses e espécimes arqueológicos. As principais desvantagens desses métodos são a necessidade de equipamentos grandes e caros e de instalações especiais para manuseio e o descarte de materiais radioativos. Outra desvantagem é o longo tempo necessário para completar uma análise quando radionuclídeos de vida longa são usados.

Campo de Aplicações

A Figura 32-8 ilustra que a ativação por nêutrons é potencialmente aplicável à determinação de 69 elementos. Além disso, quatro dos gases inertes formam isótopos ativos por nêutrons térmicos e também podem ser determinados. Finalmente, três elementos adicionais – oxigênio, nitrogênio e ítrio – podem ser ativados por nêutrons rápidos de um acelerador. A lista de tipos de materiais aos quais o método tem sido aplicado é impressionante e inclui metais, ligas, objetos arqueológicos, semicondutores, espécimes biológicos, rochas, minerais e água. A aceitação pelas cortes de justiça de evidências proporcionadas por métodos de análise de ativação tem ampliado seu uso em química forense. Aqui, a alta sensibilidade e os aspectos não-destrutivos do método são particularmente úteis. A maioria das aplicações envolvem a determinação de traços de vários elementos.

Exatidão

Os principais erros da análise por ativação são devidos a autoblindagem, fluxo de nêutrons desiguais sobre amostra e padrão, incertezas na contagem, e erros de contagem devido ao espalhamento, absorção e diferenças na geometria entre amostra e padrão. Os erros devido a essas causas podem ser reduzidos a menos de 10%; freqüentemente, as incertezas obtidas estão no intervalo de 1 a 3%.

Sensibilidade

A característica mais importante do método de ativação por nêutrons é a sua notável sensibilidade para muitos elementos. Na Figura 32-8, por exemplo, pode-se observar que quantidades tão pequenas, como 10^{-5} μg, de vários elementos podem ser detectadas. Também pode-se notar variações grandes nas sensibilidades entre os elementos; assim, cerca de 50 μg de ferro são necessários para a detecção em contraste com o európio, que requer somente 10^{-6} μg.

A eficiência da recuperação química, se necessário para o radioensaio, pode limitar a sensibilidade de uma análise por ativação. Outros fatores incluem a sensibilidade do equipamento de detecção para a radiação emitida, o quanto a atividade da amostra decai entre a irradiação e o ensaio, o tempo disponível para a contagem, a magnitude da contagem de fundo com relação à da amostra. Uma alta velocidade de decaimento é desejável do ponto de vista de minimização da duração do período de contagem. Concomitantemente com as altas velocidades de decaimento, entretanto, é necessário estabelecer com exatidão o tempo passado entre a cessação da irradiação e o começo da contagem. Uma complicação adicional está associada às taxas de contagem que podem exceder a resolução de tempo do sistema de detecção; nestas circunstâncias, uma correção deve ser introduzida para levar em conta as diferenças de tempo gasto (base de tempo) e de tempo real de contagem.

32D MÉTODOS DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA

Os métodos de diluição isotópica, que são anteriores aos procedimentos de ativação, foram e ainda são amplamente aplicados a problemas em todos os ramos da química. Esses métodos estão entre os mais seletivos disponíveis aos químicos. Tanto os isótopos estáveis como os radioativos são empregados na técnica de diluição isotópica. Entretanto, os últimos são mais apropriados devido à facilidade com que pode ser determinada a concentração do isótopo. Limitaremos nossa discussão aos métodos que empregam as espécies radioativas.

32D-1 Princípios dos Procedimentos de Diluição Isotópica

Os métodos de diluição isotópica requerem a preparação de uma quantidade do analito em uma forma radioativa. Uma massa conhecida destas espécies marcadas isotopicamente é misturada com a amostra a ser analisada. Após tratamento para assegurar a homogeneidade entre a espécie ativa e a não-ativa, uma parte do analito é isolada quimicamente na forma de composto purificado. Através da contagem de uma porção da massa desse produto, a diluição do material ativo pode ser calculada e relacionada à quantidade de substância não-ativa na amostra original. Deve-se observar que não há necessidade de recuperação quantitativa de espécies. Então, em contraste com os métodos analíticos de separação típicos, podem ser tomadas medidas para assegurar

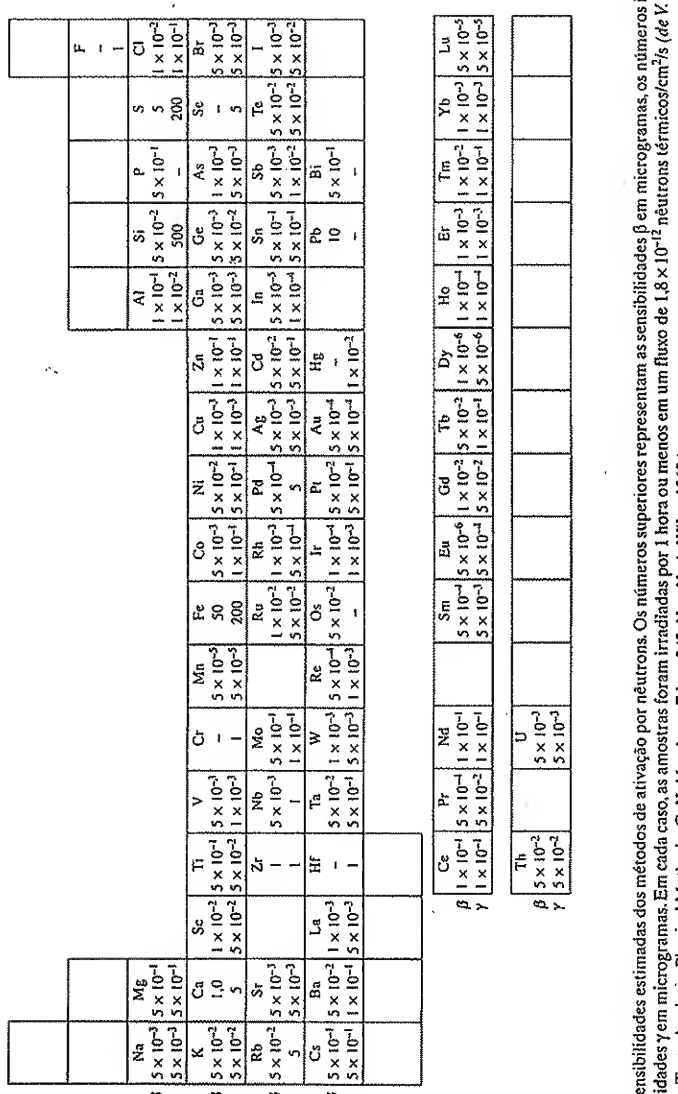


Figura 32-8 Sensibilidades estimadas dos métodos de ativação por nêutrons. Os números superiores representam as sensibilidades β em microgramas, os números inferiores representam sensibilidades γ em microgramas. Em cada caso, as amostras foram irradiadas por 1 hora ou menos em um fluxo de $1,8 \times 10^{-12}$ nêutrons térmicos/cm²/s *(de V. P. Guinn and H. R. Lukens Jr., in* Trace Analysis: Physical Methods, *G. H. Morrison, Ed., p. 345. New York: Wiley, 1965.)*

um produto de alta pureza sobre o qual se baseia a análise. É esta independência da necessidade de separação quantitativa que leva à alta seletividade do método de diluição isotópica.

Para desenvolver uma equação que relaciona a atividade da mistura isolada e purificada do analito e traçador com relação à quantidade original do analito, vamos assumir que uma porção de W_t gramas do traçador, que tem uma taxa de contagem de R_t cpm, é adicionada a uma amostra contendo W_x gramas ao analito não-ativo. A contagem para a quantidade de mistura resultante, $(W_x + W_t)$ gramas, será a mesma que aquela de W_t gramas do traçador, ou R_t. Se agora W_m gramas da mistura isolada e purificada das espécies ativa e não-ativa é contada, sua taxa de contagem R_m será $W_m/(W_x + W_t)$ de R_t por causa da diluição. Portanto, podemos escrever

$$R_m = R_t\left(\frac{W_m}{W_x + W_t}\right) \tag{32-22}$$

que, após rearranjo, resulta em

$$W_x = \frac{R_t}{R_m} W_m - W_t \tag{32-23}$$

Assim, a massa de espécies presentes originalmente é obtida da medida das quatro quantidades do lado direito da Equação 32-23.

EXEMPLO 32-6

A uma amostra de proteína hidrolisada, um químico adicionou 1,00 mg de triptofano, o qual foi marcado com ^{14}C e apresentou uma contagem de 584 cpm acima da radiação de fundo. Após o composto marcado ter sido totalmente misturado com a amostra, a mistura passou através de uma coluna de troca iônica. Foi coletada a fração do efluente contendo somente triptofano, e desta foi isolada 18,0 mg de amostra de triptofano puro. A amostra isolada teve uma contagem de 204 cpm no mesmo contador. Qual a massa de triptofano na amostra original?

Substituindo na Equação 32-23, temos:

$$W_x = \frac{584\text{ cpm}}{204\text{ cpm}} \times 18,0\text{ mg} - 1,00\text{ mg} = 50,5\text{ mg}$$

32D-2 Aplicação do Método de Diluição Isotópica

A técnica de diluição isotópica tem sido empregada para a determinação de cerca de 30 elementos em uma variedade de materiais.[10] Os procedimentos de diluição isotópica também têm sido empregados de modo amplo na determinação de compostos que são de interesse na química orgânica e bioquímica. Assim, métodos têm sido desenvolvidos para a determinação de substâncias tão diversas, como vitamina D, vitamina B_{12}, sacarose, insulina, penicilina, vários aminoácidos, corticosterona, vários alcoóis e tiroxina. A análise por diluição isotópica tem tido menos aplicação após o advento dos métodos de ativação. Entretanto, ainda pode ser esperado o uso desse procedimento pela simplicidade relativa do equipamento requerido. Além disso, o procedimento geralmente é aplicável nos casos em que o método de ativação falha.

[10] O princípio de diluição tem também outras aplicações. Um exemplo é o seu uso para estimar a magnitude da desova de salmão que ocorre nas correntes costeiras do Alasca. Uma pequena porção de salmões é presa em armadilhas, mecanicamente marcada, e depois retorna ao rio. Os salmões são presos em uma segunda armadilha, colocada a cerca de 10 milhas corrente acima, e a fração de salmão marcada é determinada. A população total de salmão é facilmente calculada a partir dessa informação e do número de peixes originalmente marcados. É claro que foi feita a suposição que a população do peixe torna-se homogênea durante seu percurso entre as estações de captura.

32E QUESTÕES E PROBLEMAS

Em todos estes problemas, deve-se assumir que os coeficientes de detecção são unitários. Também deve ser assumido que todas as contagens e taxas de contagem foram corrigidas para a contagem de fundo, a menos que os valores referentes à contagem de fundo sejam dados.

32-1 Identifique X em cada uma das seguintes reações nucleares:

(a) $^{68}_{30}Zn + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{65}_{28}Ni + X$

(b) $^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + X$

(c) $^{214}_{82}Pb \rightarrow {}^{214}_{83}Bi + X$

(d) $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow 4({}^{1}_{0}n) + {}^{72}_{30}Zn + X$

(e) $^{130}_{52}Te + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{131}_{53}I + X$

(f) $^{64}_{29}Cu + X \rightarrow {}^{64}_{28}Ni$

32-2 O potássio-42 é um emissor β com uma meia-vida de 12,36 horas. Calcule a fração desse isótopo que permanece em uma amostra após (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 75 h.

32-3 Calcule a fração dos seguintes isótopos que permanecem após 27 horas (os valores de meia-vida estão entre parênteses):
(a) ferro-59 (44,51 dias).
(b) titânio-45 (3,078 h).
(c) cálcio-47 (4,536 dias).
(d) fósforo-33 (25,3 dias).

32-4 Uma amostra de $PbSO_4$ contém 1 microcurie de Pb-200 ($t_{1/2}$ = 21,5 h). Qual é o período de armazenamento necessário para assegurar que a atividade seja menor que 0,01 microcurie?

32-5 Estime o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo associado com as contagens de (a) 100, (b) 750, (c) $7,00 \times 10^3$, (d) $2,00 \times 10^4$.

32-6 Estime a incerteza absoluta e a relativa associada com uma medida envolvendo 800 contagens com:
(a) 50% de nível de confiança.
(b) 90% de nível de confiança.
(c) 99% de nível de confiança.

32-7 Para uma determinada amostra, a taxa de contagem (amostra mais contagem de fundo) foi 300 cpm, e este valor foi obtido em um período de contagem de 14,0 min. A contagem de fundo foi obtida por 2,0 minutos e resultou em 9 cpm. Estime:
(a) a taxa de contagem corrigida R_c.
(b) o desvio-padrão associado à taxa de contagem corrigida σ_{R_c}.
(c) o nível de confiança de 90% associado à taxa de contagem corrigida.

32-8 A taxa de contagem de fundo de um laboratório foi determinada igual a aproximadamente 9 cpm quando medida por um período de 3 minutos. O objetivo é manter o desvio-padrão relativo da taxa de contagem corrigida em menos que 5%; ($\sigma_{R_c}/R_c = 0,05$). Qual deveria ser o número total de contagens coletadas se a taxa de contagem total fosse (a) 90 cpm e (b) 300 cpm?

32-9 Uma amostra de ^{64}Cu apresenta 3.250 cpm. Após 10,0 horas, a mesma amostra forneceu 2.230 cpm. Calcule a meia-vida do ^{64}Cu.

32-10 Metade da atividade total de uma amostra é devido ao ^{38}Cl ($t_{1/2}$ = 87,2 min). A outra metade da atividade é devido ao ^{35}S ($t_{1/2}$ = 37,5 dias). Deve ser medida a emissão beta do ^{35}S porque este nuclídeo não emite fótons gama. Portanto, é desejável esperar até que a atividade do ^{38}Cl tenha diminuído até níveis desprezíveis. Quanto tempo deve passar antes que a atividade do ^{38}Cl tenha decaído até somente 0,1% da atividade remanescente devido ao ^{35}S?

32-11 Prove que o desvio-padrão relativo da taxa de contagem σ_R/R é simplesmente $M^{-1/2}$, onde M é o número de contagens.

32-12 Um cristal de fluoreto de potássio deve ser investigado por análise de ativação por nêutrons (em inglês, *neutron activation analysis*). A tabela seguinte resume o comportamento de todos os isótopos de ocorrência natural.

Abundância Natural			
100%	$^{19}_{9}F\ (n, \gamma)^{20}_{9}F$	$\xrightarrow{t_{1/2} = 11\ s}$	$^{20}_{10}Ne + \beta^- + \bar{\nu}$
93%	$^{39}_{19}K\ (n, \gamma)^{40}_{19}K$		
0,01%	$^{40}_{19}K\ (n, \gamma)^{41}_{19}K$		
7%	$^{41}_{19}K\ (n, \gamma)^{42}_{19}K$	$\xrightarrow{t_{1/2} = 12,4\ h}$	$^{42}_{20}Ca + \beta^- + \bar{\nu}$

^{19}F, ^{20}Ne, ^{39}K, ^{41}K e ^{42}Ca são estáveis, e assumiremos que ^{40}K também é estável porque sua meia-vida é de $1,3 \times 10^9$ anos. Que espécie de irradiação e seqüência de detecção você usaria se sua análise estivesse baseada no (a) flúor e (b) potássio?

32-13 Com os dados do Problema 32-12, calcule a atividade devido a ^{20}F e ^{42}K em uma amostra de 58 mg (1,0 milimol) de fluoreto de potássio puro irradiada por 60 s. As seções transversais para nêutrons térmicos para ^{19}F e ^{41}K são $0,0090 \times 10^{-24}$ cm²/(átomo-alvo) e $1,1 \times 10^{-24}$ cm²/(átomo-alvo), respectivamente. Assuma um fluxo de $1,0 \times 10^{13}$ nêutrons/(cm² s).

32-14 Sob que condições o segundo termo na Equação 32-23 pode ser ignorado?

32-15 Foram injetados, na corrente sangüínea de um cachorro, 2,00 mL de uma solução contendo 0,120 microcurie por mililitro de trítio. Após um tempo para homogeneização, foi determinada para 1,00 mL da amostra de sangue uma taxa de contagem de 15,8 contagens por segundo. Calcule o volume de sangue do animal.

32-16 A penicilina em uma mistura foi determinada adicionando-se 0,981 mg do composto marcado com ^{14}C com uma atividade específica de $5,42 \times 10^3$ cpm/mg. Após equilíbrio, foram isolados 0,406 mg de penicilina cristalizada pura. Esse material apresentou uma atividade efetiva de 343 cpm. Calcule a massa em miligramas de penicilina na amostra.

32-17 Em um experimento de diluição isotópica, foi feita a determinação de cloro adicionando-se a uma amostra 5,0 mg de cloreto de sódio contendo ^{38}Cl ($t_{1/2}$ = 37,3 min). A atividade específica do NaCl adicionado era de $4,0 \times 10^4$ cps/mg. Qual era a quantidade total de cloreto presente na amostra original, se 400 mg de AgCl puro foram isolados e este material apresentou uma taxa de contagem de 35 cps acima da contagem de fundo 148 minutos após a adição do radiotraçador?

32-18 Uma amostra de proteína de 10,0 g foi hidrolisada. Uma porção de 30 mg de treonina marcada com ^{14}C, com atividade específica de 1.000 cpm/mg, foi adicionada ao hidrolisado. Após a mistura, 60,0 mg de treonina pura foi isolada e encontrou-se uma atividade específica de 20 cpm/mg.
(a) Que porcentagem dessa proteína é de treonina?
(b) Qual seria a resposta, se tivesse sido usado ^{11}C ($t_{1/2}$ = 20,3 min) em vez de ^{14}C?

Assuma que todos os valores numéricos são os mesmos e que o tempo gasto entre duas medidas de atividade específica foi de 32 min.

32-19 A estreptomicina em 500 g de um caldo de cultura foi determinada pela adição de 1,34 mg do antibiótico puro, contendo ^{14}C. A atividade específica dessa preparação foi encontrada como sendo igual a 223 cpm/mg para uma contagem de 30 min. Após a mistura, 0,112 mg de estreptomicina isolada e pura produziram 654 contagens para uma contagem de 60,0 min. Calcule a concentração, em partes por milhão, de estreptomicina na amostra.

32-20 Mostre, através de cálculos, que a energia cinética média de uma população de nêutrons térmicos é aproximadamente igual a 0,04 eV.

32-21 O manganês que ocorre naturalmente é 100% de ^{55}Mn. Esse nuclídeo tem uma seção transversal para captura de nêutrons térmicos de $13,3 \times 10^{-24}$ cm^{-1}. O produto da captura de nêutrons é ^{56}Mn, que é um emissor beta e gama com uma meia-vida de 2,50 h. Quando a Figura 32-8 foi feita, assumiu-se que a amostra tinha sido irradiada por 1 hora em um fluxo de nêutrons rápidos de $1,8 \times 10^{12}$ nêutrons/(cm² s) e que 10 cpm acima da contagem de fundo puderam ser detectados.
(a) Calcule a massa mínima de manganês que poderia ser detectada.
(b) Sugira por que o valor calculado é menor que o valor tabelado.

Capítulo
33

Métodos de Análise Automatizados

Um dos mais importantes desenvolvimentos da química analítica nas últimas décadas foi o aparecimento de sistemas analíticos automáticos disponíveis comercialmente, dos quais são obtidos dados analíticos com intervenção mínima do operador. Inicialmente, esses sistemas eram projetados para suprir as necessidade de laboratórios clínicos, onde cerca de 30 espécies ou mais eram determinadas rotineiramente com propósitos de pré-avaliação e diagnóstico. Centenas de milhões de análises clínicas são realizadas anualmente; a necessidade de manter seus custos em níveis razoavelmente baixos é óbvia. Essas duas considerações motivaram o desenvolvimento de sistemas analíticos automatizados. Agora, tais instrumentos encontram aplicação em campos muito diversos, tais como o controle de processos industriais e a determinação de rotina de uma quantidade enorme de espécies no ar, na água, nos solos e nos produtos agrícolas e farmacêuticos.[1]

33A UMA VISÃO GERAL SOBRE OS INSTRUMENTOS AUTOMÁTICOS E A INSTRUMENTAÇÃO

Para começar, devemos salientar que a IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemists – recomenda que seja feita a distinção entre *sistemas automáticos** e *automatizados*. Pela terminologia da IUPAC, os dispositivos automáticos não modificam sua operação como resultado de uma realimentação produzida por um transdutor analítico. Por exemplo, um titulador ácido/base automático adiciona reagente a uma solução e simultaneamente registra o pH como uma função do volume de reagente. Em contraste, um sistema automatizado contém um ou mais sistemas de realimentação que controlam o desenvolvimento da análise. Nesse caso, alguns tituladores automáticos comparam o potencial de um eletrodo de vidro ao seu potencial teórico no ponto de equivalência e usam a diferença para controlar a velocidade de adição do ácido ou base. Apesar de a distinção entre automático e automatizado poder ser útil, esta não é adotada pela maioria dos autores, nem será seguida neste texto.

33A-1 Vantagens e Desvantagens de Análises Automáticas

Em um contexto adequado, os instrumentos automatizados oferecem uma vantagem econômica porque diminuem custos no laboratório. Entretanto, para obtê-la, é necessário que o volume de trabalho para o instrumento seja grande o suficiente para compensar o investimento inicial, que normalmente é alto, e os esforços, geralmente enormes, necessários para colocar o sistema automático em operação total. Para os laboratórios em que um número grande de análises de rotina é realizado diariamente, a economia obtida com a automação pode ser muito grande. Com respeito à diminuição de custos, é conveniente ressaltar que a maioria desses instrumentos requer operadores não tão habilidosos e, portanto, menos onerosos; por outro lado, podem ser necessários supervisores mais experientes.

[1] Para monografias sobre métodos automáticos, veja J. K. Foreman and P. B. Stockwell, *Automatic Chemical Analysis*. New York: Wiley, 1975; M. Valcarcel and M. D. Luque de Castro, *Automatic Methods of Analysis*. New York: Elsevier, 1988; V. Cerda and G. Ramis, *An Introduction to Laboratory Automation*. New York: Wiley, 1990.

* N. de R. A IUPAC emprega, de fato, o termo "mecanizado" para designar os analisadores classificados como "automáticos" neste texto.

Uma segunda vantagem importante dos instrumentos automatizados é a sua velocidade, que é freqüentemente muito maior que a dos dispositivos manuais. Muitas vezes, a rapidez possibilita a monitoração contínua da composição de produtos à medida que estão sendo produzidos. Esta informação, por sua vez, torna possível alterar as condições para melhora da qualidade ou do rendimento. A monitoração contínua também é útil em medicina, na qual os resultados analíticos podem ser usados para determinar as condições apresentadas pelos pacientes e sua resposta à terapia.

Uma terceira vantagem é que analisadores bem-projetados podem produzir resultados mais reprodutíveis em um longo período de tempo do que pode obter um operador em um instrumento manual. Duas razões podem ser citadas para a melhor precisão de um dispositivo automatizado. Primeiro, as máquinas não sofrem fadiga; o cansaço afeta de forma negativa os resultados obtidos manualmente, como costuma ocorrer próximo ao fim da jornada de trabalho. Um fator mais importante que contribui para a precisão é a alta reprodutibilidade no tempo das seqüências de operação dos instrumentos automatizados – uma reprodutibilidade que raramente é encontrada nas operações realizadas com operadores humanos. Por exemplo, os analisadores automáticos permitem o uso de reações colorimétricas que são incompletas ou que resultam em produtos cujas estabilidades são inadequadas para medidas manuais. Similarmente, as técnicas de separação, tais como a extração por solventes ou diálise, nas quais as recuperações dos analitos são incompletas, ainda são possíveis se forem usados sistemas automatizados. Em ambos os exemplos, a alta reprodutibilidade de seqüências operacionais no tempo assegura que as amostras e os padrões sejam processados exatamente do mesmo modo por exatamente o mesmo tempo.

33A-2 Operações Unitárias em Análise Química

Todos os métodos analíticos podem ser divididos em uma série de oito passos, ou operações unitárias, e cada um deles pode ser automatizado. A Tabela 33-1 mostra esses passos na ordem em que ocorrem em uma análise típica. Em alguns casos, é possível prescindir de uma ou mais operações, mas várias delas são necessárias em cada análise.

Em um método totalmente automático, todas as operações unitárias listadas são realizadas sem a intervenção humana. Isto é, com um instrumento totalmente automático, uma quantidade não-medida da amostra não-tratada é introduzida no dispositivo, e ao final, um resultado analítico é obtido como uma saída impressa ou gráfica. Esses instrumentos são comuns em laboratórios clínicos mas são encontrados com menos freqüência na indústria e nas universidades, porque dificilmente um instrumento totalmente automático poderia acomodar a grande variedade de amostras e composições que são encontradas em tais laboratórios.

33A-3 Tipos de Sistemas Analíticos Automáticos

Os sistemas analíticos automáticos são de dois tipos gerais: *analisadores discretos* e *analisadores em fluxo contínuo*; ocasionalmente, uma combinação dos dois é encontrada. Em um analisador discreto, as amostras individuais são mantidas em recipientes separados durante cada operação unitária listada na Tabela 33-1. Em sistemas em fluxo contínuo, ao contrário, as amostras tornam-se uma parte de uma corrente na qual as várias operações unitárias ocorrem à medida que a amostra é levada desde o ponto de injeção ou introdução até a unidade de medida de fluxo, e então descartada. Geralmente, ambos os instrumentos são controlados por computador.

TABELA 33-1 Operaçoes Unitárias em uma Análise Química

Operação	Exemplos Típicos	Tipo de Automação Típica*
1. Preparação de amostras	Moagem, homogeneização, secagem	D
2. Definição da amostra	Determinação do peso ou volume da amostra	D
3. Dissolução da amostra	Tratamento com solvente e diluição	C, D
	Aquecimento, queima, fusão	D
4. Separação	Precipitação e filtração	D
	Extração, diálise e cromatografia	C, D
5. Medida	Determinação de absorbância, intensidade de emissão, potencial, corrente e condutividade	C, D
	Titulação e pesagem	D
6. Calibração	Medidas de padrões	C, D
7. Redução de dados	Cálculo de resultados, análise dos dados quanto à exatidão e precisão	C, D
8. Apresentação de resultados	Saída numérica impressa ou em gráfico	C, D

*D = discreta; C = fluxo contínuo

Como os instrumentos discretos estão baseados no uso de recipientes individuais, a contaminação entre amostras fica totalmente eliminada. Por outro lado, as interações entre amostras é um problema sério em sistemas contínuos, particularmente à medida que a velocidade de injeção das amostras aumenta. Por isso, são necessárias precauções especiais para minimizar a contaminação das amostras.

Os analisadores de fluxo contínuo modernos são mais simples mecanicamente e mais baratos que os seus análogos discretos. Em muitos sistemas contínuos, as únicas partes móveis são as bombas peristálticas e as válvulas de comutação. Esses dois componentes são baratos e confiáveis. Em contraste, os sistemas discretos freqüentemente têm um número grande de partes móveis, como seringas, válvulas e dispositivos mecânicos para o transporte das amostras ou de reagentes de uma parte a outra do sistema. Na maioria dos sistemas discretos sofisticados, as várias operações unitárias são realizadas por robôs computadorizados, que são capazes de realizar operações da mesma forma que um operador pode fazer.

Como indicado na terceira coluna da Tabela 33-1, algumas operações unitárias não são possíveis de serem realizadas em sistemas de fluxo contínuo porque tais sistemas são capazes de lidar somente com amostras fluidas. Então, quando são analisados materiais sólidos ou quando é necessário, em uma análise, moer, pesar, calcinar, fundir ou filtrar, a automação somente é possível com um sistema discreto.

Neste capítulo, discutiremos primeiramente a análise por injeção em fluxo, um recente e importante método de fluxo contínuo. Descreveremos então vários tipos de sistemas discretos automáticos, alguns dos quais baseados em robótica.

33B ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO – FIA

Os métodos de análise por injeção em fluxo (em inglês, *flow injection analysis* – FIA), em sua forma atual, foram descritos pela primeira vez por Ruzicka e Hansen na Dinamarca e por Stewart e colaboradores nos Estados Unidos na metade dos anos 1970.[2] Os métodos de injeção em fluxo são uma conseqüência dos procedimentos de fluxo segmentado, que eram muito usados em laboratórios clínicos nos anos de 1960 e 1970 para determinação automática de rotina de uma variedade de espécies em amostras de sangue e de urina para propósitos de diagnóstico médico. Nos sistemas em fluxo segmentado, que foram fabricados por uma única companhia nos Estados Unidos, as amostras eram levadas através do sistema a um detector por uma solução aquosa fluindo que continha bolhas de ar espaçadas proximamente. O propósito dessas bolhas era o de prevenir a dispersão excessiva da amostra, para promover a mistura de amostras e reagentes por turbulência e para lavar as paredes do tubo condutor, prevenindo, assim, a intercontaminação entre amostras sucessivas. Entretanto, os descobridores da análise por injeção em fluxo observaram que os problemas de dispersão e de contaminação poderiam ser quase que completamente evitados em um sistema adequadamente projetado, sem bolhas de ar, e que a mistura de amostras e reagentes poderia ser facilmente conseguida.[3]

A ausência de bolhas de ar trouxe importantes vantagens para as medidas por injeção em fluxo, incluindo: (1) velocidades mais altas de análise (tipicamente 100 a 300 amostras/hora), (2) melhora do tempo de resposta (geralmente menos de 1 minuto entre a injeção da amostra e a resposta do detector), (3) tempos muito menores para iniciar e desligar o sistema (menos que 5 minutos para cada etapa), e (4) exceto pelo sistema de injeção, o equipamento ficou mais simples e flexível. As duas últimas vantagens são de particular importância pois tornaram mais fácil e econômico utilizar sistemas automatizados para relativamente poucas amostras fora de uma rotina. Isto é, os métodos de fluxo contínuo não estão mais restritos a situações nas quais o número de amostras é grande e o método analítico altamente rotineiro. Conseqüentemente, os sistemas de fluxo segmentado têm sido substituídos pelos métodos de injeção em fluxo (e também por sistemas discretos baseados em robótica).

33B-1 Instrumentação

A Figura 33-1a mostra um diagrama de um dos mais simples sistemas de injeção em fluxo. Uma bomba peristáltica faz com que um reagente colorimétrico para íons cloreto mova-se diretamente a uma válvula que permite a injeção de amostras no fluxo. A amostra e o reagente passam então através de um reator helicoidal de 50 cm, no qual o reagente se difunde na amostra e produz um produto colorido pela seqüência de reações

$$Hg(SCN)_2(aq) + 2\,Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2(aq) + 2\,SCN^-$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{vermelho}}{Fe(SCN)^{2+}}$$

Do reator helicoidal, a solução passa por um fotômetro equipado com um filtro de interferência a 480 nm.

O registro da saída desse sistema para uma série de padrões contendo de 5 a 75 ppm de cloreto está mostrado no lado esquerdo da Figura 33-1b. Observe que foram feitas quatro injeções de cada padrão para demonstrar a reprodutibilidade do sistema. As duas curvas à direita na figura são varreduras feitas em alta velocidade de uma das amostras contendo 30 (R_{30}) e outra contendo 75 (R_{75}) ppm de cloreto. Essas curvas mostram que a contaminação é mínima em uma corrente não-segmentada. Então, menos de 1% do primeiro analito está presente na célula de fluxo após 28 s, o tempo para a próxima injeção (S_2). Esse sistema tem sido usado com sucesso para a determinação de rotina de íons cloreto em águas salobras e em águas efluentes, bem como em amostras de soro sangüíneo.

[2] K. K. Stewart, G. R. Beecher, e P. E. Hare, *Anal. Biochem., 1976, 70,* 167; J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta, 1975, 78,* 145.

[3] Para monografias sobre análise por injeção em fluxo, veja J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis,* 2nd. ed. New York: Wiley, 1988; M. Valcarcel and M. D. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis. Principles and Applications.* Chichester, England: Ellis Horwood, 1987; B. Karlberg and G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis. A Practical Guide,* New York: Elsevier, 1989

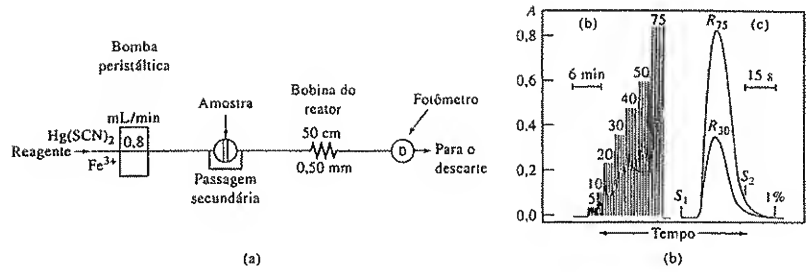


Figura 33-1 Determinação de cloreto por injeção em fluxo: (a) diagrama de fluxo, (b) registro de saída para injeções quadruplicadas nos padrões contendo de 5 até 75 ppm de íon cloreto e (c) varredura rápida de dois dos padrões para demonstrar a baixa intercontaminação de analito (menos de 1%) de injeção a injeção. Observe que o ponto marcado 1% corresponde ao ponto no qual poderia começar a resposta para a amostra injetada no instante S_2 *(de J. Ruzicka and E. H. Hansen,* Flow Injection Methods, *2nd. ed., p. 16. New York: Wiley, 1988. Reproduzida com a permissão de John Wiley & Sons, Inc)*

Sistema de Transporte de Amostra e Reagente

Comumente, a solução em uma análise por injeção em fluxo move-se através do sistema mediante uma bomba peristáltica, um dispositivo em que um fluido (líquido ou gás) é impelido através de um tubo plástico por cilindros. A Figura 33-2 ilustra o princípio de operação da bomba peristáltica. Um suporte, ou banda, comprime por força de uma mola o tubo contra dois ou mais cilindros a todo instante, forçando então um fluxo contínuo de fluido através da tubulação. As bombas modernas geralmente têm de 8 a 10 cilindros, em configuração circular, de forma que metade deles estará comprimindo a tubulação em qualquer instante. Esse desenho leva a um fluxo que é relativamente livre de pulsos. A vazão é controlada pela velocidade do motor, que deve ser maior que 30 rpm, e pelo diâmetro interno do tubo. Uma variedade de tamanhos de tubos (d.i. = 0,25 a 4 mm) está disponível comercialmente e permite fluxos tão pequenos como 0,0005 mL/min e tão grandes quanto 40 mL/min. Os cilindros das bombas peristálticas comerciais são longos o suficiente para permitir que possam ser usados vários tubos simultaneamente.

Como mostrado na Figura 33-1a, os sistemas de injeção em fluxo normalmente contêm uma seção enrolada de tubo (os diâmetros típicos das bobinas de mistura são de cerca de 1 cm ou menos) cuja finalidade é a de aumentar a dispersão axial e a mistura radial da amostra e do reagente, o que resulta em picos mais simétricos.

Injetores de Amostra e Detectores

Os injetores e detectores empregados na análise por injeção em fluxo são similares quanto ao tipo e às necessidades de desempenho aos usados em HPLC. Os tamanhos da amostra em procedimentos de injeção em fluxo variam entre 5 a 200 μL, sendo os mais usados, na a maior parte das aplicações, de 10 a 30 μL. Para que uma análise seja bem-sucedi-

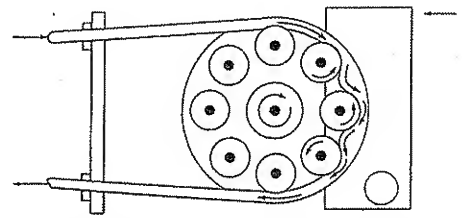


Figura 33-2 Diagrama mostrando um canal de uma bomba peristáltica. Usualmente, vários tubos adicionais podem ser colocados sob aquele mostrado (abaixo do plano do papel) *(de B. Karlberg and G. E. Pacey,* Flow Injection Analysis. A Practical Guide, *p. 34. New York: Elsevier, 1989. Com permissão de Elsevier Science Publishers)*

da, é vital que a solução de amostra seja injetada rapidamente como um pulso ou um volume discreto de líquido; além disso, as injeções não devem perturbar o fluxo de corrente transportadora. Um método típico para a introdução de amostra é o ilustrado na Figura 33-1a. Com a válvula de amostragem colocada na posição indicada, o fluxo de reagentes continua através da passagem secundária (*bypass*, em inglês) enquanto a amostra flui através da válvula. Posicionando a válvula a 90 graus, a amostra entra no fluxo como uma zona única e bem-definida. Para finalidades práticas, o fluxo através da passagem secundária cessa com a válvula nesta posição porque o diâmetro da alça da amostra (*sample loop*, em inglês) é significativamente maior que o da tubulação da passagem secundária. Embora a injeção com seringa seja usada algumas vezes, a maneira mais satisfatória para a introdução de amostras está baseada em alças de amostragem similares às encontradas em cromatografia (Figuras 27-4 e 28-7).

A detecção em procedimentos de injeção em fluxo têm sido efetuada por absorção e emissão atômica, fluorômetros, sistemas eletroquímicos, refratômetros, espectrofotômetros e fotômetros. A última forma talvez seja a mais comum.

Separações por FIA

Separações por diálise, por extração líquido/líquido e por difusão gasosa são facilmente realizadas automaticamente com sistemas de injeção em fluxo.[4]

Diálise e Difusão Gasosa. A diálise é usada, normalmente, em métodos de fluxo contínuo para separar íons inorgânicos como cloreto ou sódio, ou pequenas moléculas orgânicas, como glicose, de espécies de alto peso molecular, como proteínas. Pequenos íons e moléculas se difundem com relativa rapidez através de membranas hidrofílicas finas de nitrato ou acetato de celulose, ao passo que moléculas grandes não o fazem. A diálise usualmente precede a determinação de íons e pequenas moléculas no sangue ou no soro sanguíneo.

A Figura 33-3 apresenta um diagrama de um módulo de diálise no qual os íons ou pequenas moléculas se difundem através de uma membrana desde a solução da amostra para um fluxo aceptor que geralmente contém um reagente que reage com o analito, formando espécies coloridas que podem, então, ser determinadas colorimetricamente. Moléculas grandes, que interferem na determinação, permanecem no fluxo original e são descartadas. A membrana é posicionada entre duas placas plásticas nas quais os canais congruentes foram cortados para acomodar as duas correntes de fluxo. A transferência de espécies menores através dessa membrana é usualmente incompleta (geralmente menor que 50%). Então, uma análise quantitativa bem-sucedida requer controle de temperatura e de fluxo tanto para a amostra como para os padrões. Tal controle pode ser atingido facilmente em sistemas de injeção em fluxo.

A difusão de gás de uma corrente doadora contendo um analito gasoso para uma corrente aceptora que contém um reagente que permite sua determinação, é uma técnica altamente seletiva que tem encontrado considerável aplicação na análise por injeção em fluxo. As separações são realizadas em um módulo similar ao mostrado na Figura 33-3. Neste tipo de aplicação, entretanto, a membrana é usualmente um material microporoso hidrofóbico, tal como Teflon ou polipropileno isotático. Um exemplo do uso desse tipo de técnica de separação é encontrado em um método para a determinação de carbonato total em uma solução aquosa. A amostra é injetada em uma corrente de ácido sulfúrico diluído, dirigindo-se então ao módulo de difusão gasosa, no qual o dióxido de carbono liberado difunde-se na corrente aceptora que contém um indicador ácido/base. Essa corrente passa, então, através de um detector fotométrico, que produz um sinal que é proporcional ao conteúdo de carbonato da amostra.

Extração. Outra técnica comum de separação facilmente adaptada aos métodos de fluxo contínuo é a extração. A Figura 33-4a mostra um diagrama de fluxo para um sistema destinado à determinação colorimétrica de um cátion inorgânico através de extração a partir de uma solução aquosa de amostra com clorofórmio que contém um agente complexante, tal como 8-hidroxiquinolina. No ponto *A*, a solução orgânica é injetada na corrente de fluido contendo a amostra. A Figura 33-4b mostra que a corrente torna-se segmentada neste ponto e é constituída de sucessivas bolhas de solução aquosa e de solvente orgânico. A extração do complexo metálico ocorre no reator helicoidal. A separação dos líquidos imiscíveis ocorre em um separador simples em forma de T mostrado na Figura 33-4c. O separador contém uma fita ou fibra de Teflon que guia a camada orgânica mais pesada para fora do braço do T, de onde flui através do detector indicado por FC na Figura 33-4a. Esse tipo de separador pode ser empregado para líquidos mais leves invertendo-se o T.

É importante reiterar que em nenhum dos procedimentos FIA a separação é completa. Este fato, entretanto, não apresenta conseqüências, porque as amostras desconhecidas e os padrões são tratados de forma idêntica. Como destacado anteriormente, as seqüências temporizadas em instrumentos automáticos são suficientemente reprodutíveis de forma que perdas de precisão e de exatidão não acompanham as separações incompletas, como é o caso em operações manuais.

[4] Para uma revisão sobre aplicações de FIA para preparação e separações, veja G. D. Clark, D. A. Whitman, G. D. Christian, and J. Ruzicka, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1990, *21*(5), 357

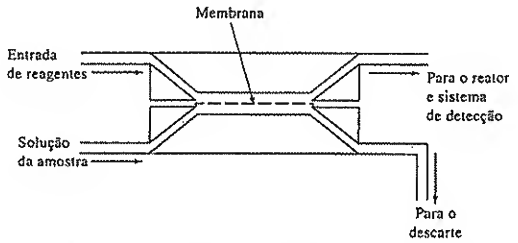


Figura 33-3 Um módulo de diálise *(de M. Valcarcel and M. D. Luque de Castro,* Automatic Methods of Analysis, *p. 105. New York: Elsevier, 1988. Com permissão de Elsevier Science Publishers)*

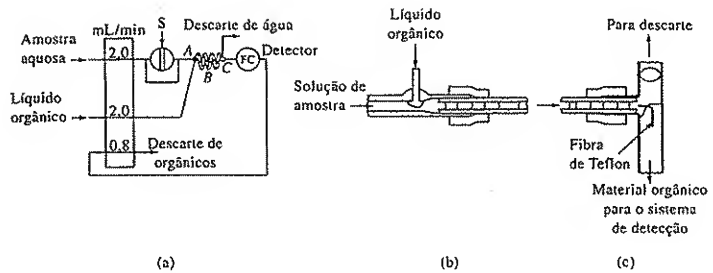


Figura 33-4 (a) Diagrama de um sistema de injeção em fluxo contendo um módulo de extração (*ABC*). (b) Detalhes de *A*, o sistema injetor de líquido orgânico. (c) Detalhes de *C*, o separador. FC representa uma célula de fluxo *(adaptada de J. Ruzicka and E. H. Hansen,* Flow Injection Analysis, *2nd. ed. New York: Wiley, 1988; com permissão de John Wiley & Sons)*

33B-2 Princípios da Análise por Injeção em Fluxo

Imediatamente após a injeção com uma válvula de amostragem, a zona de amostra em um dispositivo de injeção em fluxo tem um perfil de concentração retangular, conforme mostrado na Figura 33-5a. Conforme esta se move através da tubulação, a banda se alarga ou ocorre *dispersão*. A forma da zona resultante é determinada por dois fenômenos. O primeiro é convecção que se origina do fluxo laminar no qual o centro do fluido se move mais rapidamente que o líquido adjacente às paredes, criando assim uma frente com forma parabólica e o perfil de zona assimétrico mostrado na Figura 33-5b. O alargamento ocorre também em conseqüência da difusão. Dois tipos de difusão podem, em princípio, ocorrer: radial ou perpendicular à direção do fluxo e longitudinal, ou paralelo ao fluxo. Em uma tubulação estrei-

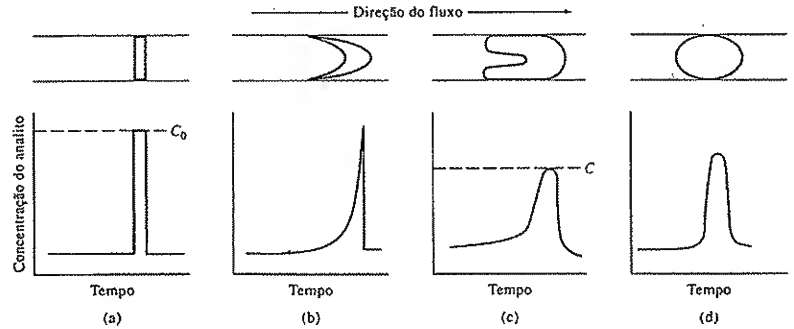


Figura 33-5 Efeito da convecção e da difusão sobre os perfis de concentração dos analitos no detector: (a) sem dispersão, (b) dispersão por convecção, (c) dispersão por convecção e difusão radial e (d) dispersão por difusão *(reproduzida com a permissão de D. Betteridge,* Anal. Chem., *1978, 50, 836A. Copyright 1978 American Chemical Society)*

ta, tem sido mostrado que o último não é significativo, enquanto que a difusão radial é sempre importante nestas circunstâncias. De fato, em fluxos baixos, pode ser a fonte principal de dispersão. Quando tais condições existem, é possível obter uma distribuição simétrica similar à mostrada na Figura 33-5d. As análises por injeção em fluxo são normalmente realizadas em condições nas quais a dispersão tanto por convecção como por difusão radial ocorre; são então obtidos picos como os da Figura 33-5c. Aqui, a dispersão radial das paredes para o centro tem a importante função de livrar as paredes da presença do analito, eliminando assim a contaminação entre amostras.

Dispersão

A dispersão D é definida pela equação

$$D = c_0/c \qquad (33\text{-}1)$$

onde c_0 é a concentração do analito da amostra injetada e c é a concentração do pico no detector (veja Figura 33-5c). A dispersão é medida facilmente injetando-se uma solução de corante de concentração conhecida c_0 e medindo-se então a absorbância no fluxo através da célula. Após a calibração, c é calculado usando-se a Lei de Beer.

A dispersão é influenciada por três variáveis controláveis e inter-relacionadas: volume de amostra, comprimento da tubulação e velocidade de bombeamento. O efeito do volume de amostra sobre a dispersão está mostrado na Figura 33-6a; as outras duas variáveis foram mantidas constantes. Observe que, em volumes grandes, a dispersão torna-se unitária. Nessas circunstâncias, não ocorre mistura apreciável da amostra e do transportador, não ocorrendo, portanto, a diluição da amostra. A maioria das análise por injeção em fluxo, entretanto, envolve a interação da amostra com o transportador ou com o reagente injetado. Aqui, é necessário uma dispersão maior que a unidade. Por exemplo, seria necessária uma dispersão de 2 se a amostra e o transportador tivessem sido misturados em uma razão 1:1.

O efeito dramático do volume da amostra sobre a altura do pico mostrado na Figura 33-6a enfatiza a necessidade de volumes de injeção altamente reprodutíveis quando dispersões de 2 ou maiores são usadas. Outras condições também devem ser controladas se desejamos uma boa precisão.

A Figura 33-6b demonstra o efeito do comprimento da tubulação sobre a dispersão quando o tamanho da amostra e a velocidade de bombeamento são constantes. O número acima de cada pico representa o comprimento percorrido pela amostra em centímetros.

33B-3 Aplicações da Análise por Injeção em Fluxo

Na literatura sobre injeção em fluxo, são encontrados freqüentemente os termos *dispersão limitada*, *dispersão média* e *dispersão alta* referindo-se às dispersões de 1 a 3, de 3 a 10 e maiores que 10, respectivamente. Foram desenvolvidos métodos baseados nos três tipos de dispersão.

Aplicações da Dispersão Limitada

As técnicas de injeção em fluxo de dispersão limitada encontraram considerável aplicação em sistemas de detecção

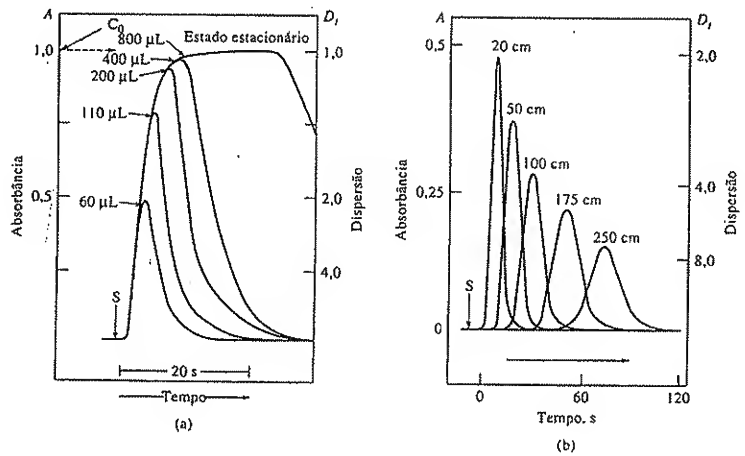


Figura 33-6 Efeito do volume de amostra e comprimento da tubulação quando há dispersão. (a) Comprimento do tubo: 20 cm; vazão: 1,5 mL/min; S indica o ponto de injeção da amostra. (b) Volume de amostra: 60 µL; vazão: 1,5 mL/min *(de J. Ruzicka and E. H. Hansen,* Anal. Chim. Acta, *1980*, 114, *21; com permissão)*

que dependem de uma alta velocidade de alimentação, como os de absorção e emissão atômica em chama bem como os de plasma indutivamente acoplado. Quando esses detectores são usados, normalmente, alíquotas de amostra são aspiradas diretamente na chama ou no plasma, e um sinal de estado estacionário é medido. Com o procedimento de injeção em fluxo, em contraste, um reagente (solução do branco) é bombeado através do sistema para o detector continuamente para dar uma linha de base; as amostras são então injetadas periodicamente, e os sinais transientes resultantes do analito são registrados. Velocidades de amostragem de até 300 amostras/hora têm sido relatadas.

A injeção de dispersão limitada também tem sido usada com detectores eletroquímicos, como eletrodos íon-específicos e microeletrodos voltamétricos. A justificativa para uso desse método para obtenção de dados como pH, pCa ou pNO_3 é a pequena quantidade de amostra necessária (≈25 µL) e o pouco tempo necessário para a medida (≈10 s). Isto é, as medidas são feitas bem antes que o estado de equilíbrio estacionário seja estabelecido, o que, para muitos eletrodos íon-específicos, significa um minuto ou mais. Com as medidas de injeção em fluxo, sinais transientes para amostras e padrões fornecem dados analíticos igualmente exatos. Por exemplo, tem sido relatado que medidas de pH em soro sangüíneo podem ser efetuadas a uma velocidade de 240/hora com uma precisão de ± 0,002 pH. Os resultados são obtidos dentro de 5 s após a injeção da amostra.

Em geral, condições de dispersão limitada são obtidas pela redução, tanto quanto possível, da distância entre o injetor e o detector, diminuindo a velocidade de bombeamento e aumentando o volume de amostra. Então, para medidas de pH como as que acabam de ser descritas, o comprimento da tubulação de 0,5 mm usado era somente de 10 cm, e o volume da amostra era de 30 µL.

Aplicações de Dispersão Média

A Figura 33-7a ilustra um sistema de dispersão média para a determinação colorimétrica de cálcio em soro, leite e água potável. Um tampão de bórax e um reagente colorido são combinados em uma bobina misturadora A de 50 cm antes da injeção da amostra. A saída registrada para as três amostras em triplicata e os quatro padrões em duplicata estão apresentados na Figura 33-7b.

A Figura 33-8 ilustra um sistema mais complexo projetado para a determinação espectrofotométrica de cafeína em preparações de fármacos após a extração da cafeína com clorofórmio. O solvente clorofórmio, após resfriamento em

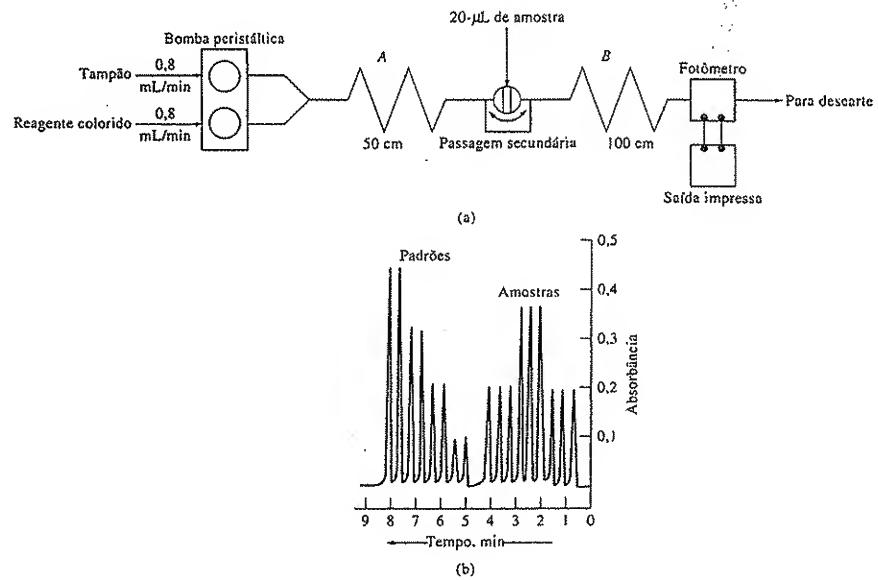


Figura 33-7 (a) Dispositivo para injeção em fluxo para a determinação de cálcio em água pela formação de um complexo colorido com *o*-cresolftaleína complexona em pH 10. Todos os tubos tinham diâmetro interno de 0,5 mm. *A* e *B* são as bobinas de reação com os comprimentos indicados. (b) Registro de saída. Os três conjuntos de curvas à direita são para injeções triplicadas de três amostras. Os quatro conjuntos de picos à esquerda são para as injeções duplicadas de padrões contendo 5, 10, 15 e 20 ppm de cálcio *(de E. H. Hansen, J. Ruzicka, and A. K. Ghose,* Anal. Chim. Acta, *1978*, 100, *151; com permissão)*

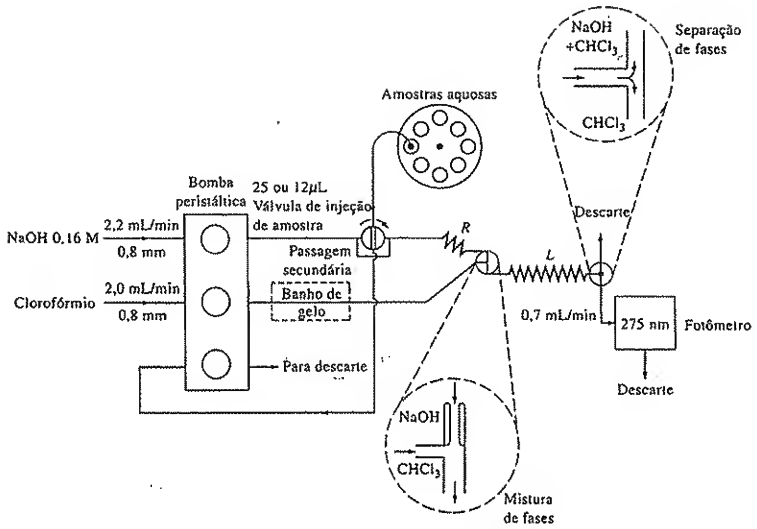


Figura 33-8 Dispositivo para injeção em fluxo para a determinação de cafeína em preparações de ácido acetilsalicílico. Com a válvula girada em 90 graus, o fluxo pela passagem secundária é essencialmente nulo em vista do seu diâmetro pequeno. *R* e *L* são bobinas de Teflon com 0,8 mm de diâmetro interno; *L* tem comprimento de 2 m, enquanto que a distância da injeção do ponto R até o ponto de mistura é 0,15 m *(adaptada de B. Karlberg and S. Thelander,* Anal. Chim. Acta, *1978, 98, 2; com permissão)*

banho de gelo para minimizar a evaporação, é misturado com um fluxo de amostra alcalina em um tubo em forma de T. Após passar através da bobina de extração de 2m, a mistura entra em um tubo T separador, que é bombeado diferencialmente, de modo que 35% da fase orgânica passe para a célula de fluxo; os outros 65% acompanham a solução aquosa para descarte. Para evitar contaminação da célula de fluxo com água, fibras de Teflon, que não são molhadas pela água, foram trançadas como um feixe e inseridas na entrada do tubo T de modo a formar uma leve curva para baixo. O fluxo de clorofórmio segue então esta dobra para a célula fotométrica.

Métodos de Fluxo Interrompido

Foi destacado anteriormente que a dispersão em tubulações de diâmetro pequeno diminui com a velocidade do fluxo. De fato, foi observado que a dispersão cessa quase que inteiramente quando o fluxo pára. Esse fato tem sido explorado para aumentar a sensibilidade das medidas, deixando o tempo suficiente para que as reações se completem sem diluição, por dispersão, da zona de amostra. Nesse tipo de aplicação, um dispositivo temporizador é necessário para desligar a bomba em intervalos precisos e regulares.

Uma segunda aplicação da técnica de fluxo interrompido (em inglês, *stop-flow technique*) é para medidas cinéticas. Nesta aplicação, o fluxo é interrompido quando a mistura reacional está na célula de fluxo, na qual as variações na concentração dos reagentes ou produtos podem ser seguidas em função do tempo. Esta técnica foi aplicada pela primeira vez para determinação enzimática de glicose baseada no uso da enzima glicose desidrogenase.[5] A reação ocorre na presença da coenzima NAD (nicotinamida adenina dinucleotídeo), que serve como agente cromóforo ($\lambda_{máx} = 340$ nm). Desta maneira, podem ser analisadas até 120 amostras/hora. O procedimento tem a virtude considerável de consumir menos que uma unidade da cara enzima por amostra.

Titulações por Injeção em Fluxo

Titulações podem ser efetuadas continuamente em dispositivos de injeção em fluxo. A amostra injetada é combinada com um transportador em uma câmara de mistura que promove uma grande dispersão. A mistura é então transportada a uma confluência, na qual é misturada com o reagente, o qual contém um indicador. Se a detecção está preparada para responder à cor do indicador na presença de excesso de analito, então são obtidos picos como os mostrados na Figura 33-9. Aqui, um ácido está sendo titulado com uma solução-padrão do hidróxido de sódio, que contém o indicador azul de bromotimol. Com a injeção de amostras, a solução muda de azul para amarelo e permanece amarela até que o ácido seja consumido e a solução torne-se novamente azul. Como mostrado na figura, a concentração do analito é determinada a partir das larguras dos picos a meia altura. Titulações desse tipo podem ser realizadas a uma velocidade de 60 amostras/hora.

[5] J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 1979, *106*, 207.

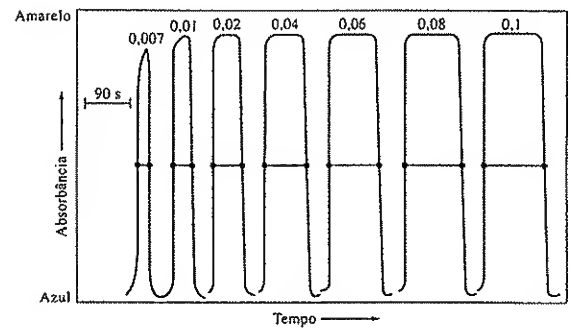


Figura 33-9 Titulação por injeção em fluxo de HCl com NaOH 0,001 M. As molaridades das soluções de HCl estão registradas na parte superior da figura. O indicador usado foi azul de bromotimol. O intervalo de tempo entre os pontos é uma medida da concentração de ácido *(de J. Ruzicka, E. H. Hansen and M. Mosback,* Anal. Chim. Acta, *1980*, 114, *29; com permissão)*

33B-4 Sistema Automatizado para Monitoração de Concentrações de Mercúrio

A Figura 33-10 mostra, de forma esquemática, um dispositivo de fluxo contínuo totalmente automatizado para monitoração do conteúdo de mercúrio em efluentes de um laboratório. O sistema contém duas bombas peristálticas marcadas como 1 e 2. A bomba 1 – que manipula a amostra, fornece água refrigerada ao condensador, e ar – produz uma vazão de cerca de 3 mL/min. A bomba 2, que introduz três reagentes, mantém vazão de cerca de 0,1 mL/min. A amostra é misturada primeiramente com ácido sulfúrico e uma solução de persulfato de potássio 4%, um potente agente oxidante. Essa mistura passa a um tubo de reação, mantido a uma temperatura de 80°C por um banho térmico. O tubo de reação é uma tubulação de Tygon enrolada como bobina com 10 m de comprimento e com um diâmetro de 1 mm. A oxidação de componentes da matriz orgânica ocorre e o mercúrio é convertido a íons mercúrio(II) no ambiente quente. A solução oxidada passa então para o segundo tubo de reação após ter sido misturada com uma solução de cloreto de estanho(II) e uma corrente de bolhas de ar. Nesse tubo reator, o mercúrio (II) é reduzido a mercúrio elementar e vaporizado utilizando um fluxo de ar. A mistura passa então por um separador gás-líquido, com o vapor sendo transportado ao condensador, que é resfriado a 0°C. O vapor de mercúrio seco resultante é então levado ao fotômetro, no qual é obtida sua absorbância a 253,7 nm. Esses dados de absorbância são convertidos continuamente em concentrações de mercúrio e depois registrados. A Figura 33-11 mostra uma saída típica do aparato durante uma hora e meia. Para um período de 10 minutos, começando por volta de 15h30min, pode ser observado um aumento significativo na concentração de mercúrio.

33C SISTEMAS AUTOMÁTICOS DISCRETOS

Há uma grande variedade de sistemas discretos automáticos oferecidos pelos fabricantes de instrumentos. Alguns destes dispositivos são projetados para realizar uma ou mais das operações unitárias listadas na Tabela 33-1; outros são capazes de levar a cabo uma análise inteira automaticamente. Alguns sistemas discretos foram projetados para somente uma análise específica – por exemplo, a determinação de nitrogênio em compostos orgânicos. Outros podem realizar uma variedade de análises de um dado tipo geral. Por exemplos, vários tituladores automáticos disponíveis podem realizar neutralização, precipitação, formação de complexos e titulações de óxido-redução, quando controlados por um computador programado pelo usuário. Nesta seção, descrevemos alguns sistemas discretos comuns.

33C-1 Amostragem Automática e Definição de Amostras de Líquidos e Gases

Vários dispositivos automáticos para amostragem de líquidos e gases estão disponibilizados por fabricantes. A Figura 33-12a ilustra o princípio de bombas reversíveis para amostras. Esse dispositivo consiste de uma sonda móvel, que é uma agulha de seringa ou um pedaço de tubo fino de plástico suportado por um braço, que periodicamente levanta a ponta da agulha ou do tubo do recipiente da amostra e a po-

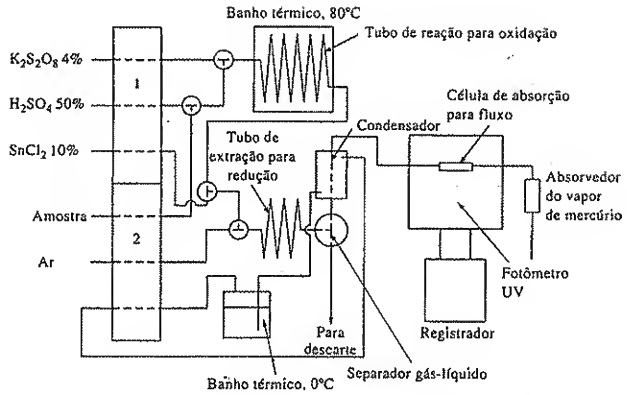


Figura 33-10 Um sistema automático para a determinação de mercúrio em efluentes. (1) Bomba peristáltica produzindo uma vazão de 3 mL/min. (2) Bomba peristáltica produzindo uma vazão de 0,1 mL/min *(adaptada de M. Gota,* TrAc, *1983, 2(4), 92; com permissão da Royal Society of Chemistry)*

siciona sobre um segundo recipiente no qual a análise é realizada. Esse movimento está sincronizado com a ação de uma bomba peristáltica reversível. Como mostrado na Figura 33-12a, com a sonda no recipiente da amostra, a bomba move o líquido da esquerda para a direita por um breve período. A sonda é então levantada e posicionada sobre o recipiente da direita, e a direção de bombeamento é invertida. O bombeamento continua nessa direção até que a amostra e o volume desejado de diluente tenham sido colocados. A sonda retorna à sua posição original para acessar uma amostra do próximo recipiente. É desnecessário dizer que o volume da amostra é mantido sempre pequeno o suficiente para que esta não atinja a bomba ou o recipiente do diluente. Bombas reversíveis para puxar a amostra são normalmente usadas em conjunto com um sistema circular rotatório de suportes de amostras. Sistemas desse tipo geralmente acomodam 40 ou mais amostras em copos de plástico ou vidro ou tubos. A rotação do sistema está sincronizada com o movimento do braço do sistema de disponibilização de amostras de forma que as amostras são extraídas seqüencialmente.

A Figura 33-12b ilustra um sistema diluidor e amostrador do tipo seringa. Novamente, é usada uma sonda para amostras. Com a sonda no recipiente da amostra, a seringa acoplada no lado esquerdo retira um volume determinado de amostra. Simultaneamente, a seringa da direita retira um volume determinado de diluente (usualmente maior). A válvula mostrada na figura permite que os dois processos ocorram independentemente. Quando a sonda se move sobre o recipiente da direita, ambas as seringas esvaziam, vertendo os dois líquidos no recipiente analítico.

Geralmente, os injetores tipo seringa são comandados por motores de passos controlados por computador, que forçam o líquido para fora do corpo da seringa em séries de pulsos de tamanhos idênticos. Então, por exemplo, uma seringa de 1 mL equipada com um motor que requer 1.000

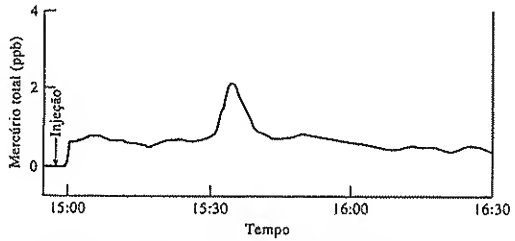


Figura 33-11 Resultado de monitoração contínua do mercúrio total em esgotos de laboratórios químicos *(adaptada de M. Gota,* TrAC, *1983, 2(4), 92; com permissão da Royal Society of Chemistry)*

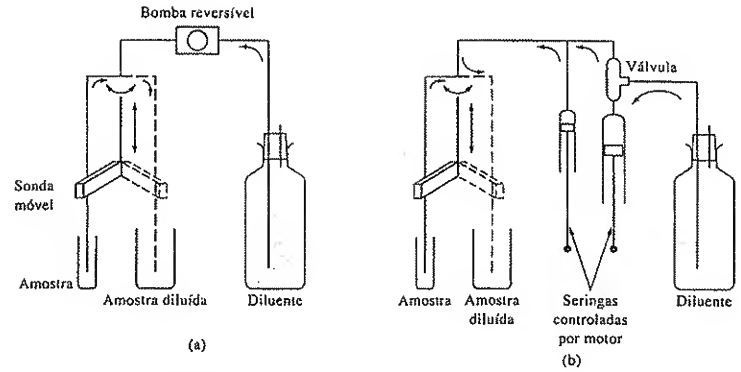


Figura 33-12 Amostragens automáticas: (a) tipo bomba reversível; (b) tipo seringa.

passos para esvaziar a seringa pode ser programada para verter 1×10^{-3} mL ou 1 μL. Para um motor de 5.000 passos, a precisão será de 0,2 μL.

33C-2 Robótica

Com sólidos, a preparação, definição e dissolução de amostras envolve operações unitárias, tais como moagem, homogeneização, secagem, calcinação, fusão e tratamento com solventes. Cada um desses procedimentos pode ser automatizado. Entretanto, somente recentemente apareceram instrumentos que podem ser programados para realizar várias dessas operações unitárias seqüencialmente e sem a intervenção de um operador. Em geral, esses instrumentos estão baseados em pequenos robôs de laboratório, que apareceram pela primeira vez no mercado na metade dos anos 80.[6] A Figura 33-13 mostra, de forma esquemática, um sistema de laboratório automatizado baseado em um desses robôs. O mais importante para esse sistema é um braço horizontal, que está montado sobre dois pilares verticais e tem quatro graus de liberdade para se movimentar. Seu movimento rotacional de 360 graus cobre uma circunferência de cerca de 150 polegadas; seu alcance máximo é, então, de 24 polegadas. O dispositivo está equipado com uma mão com pinças, que tem um movimento de 360 graus como um pulso de uma mão, que permite manipular frascos ou tubos, verter líquidos ou sólidos, e agitar e girar líquidos em tubos. Conseqüentemente, o braço e a mão são capazes de desempenhar muitas das funções que são realizadas por um químico no laboratório. Um aspecto importante do dispositivo é sua habilidade de trocar as mãos. Então, o robô pode deixar sua mão tipo pinça sobre a mesa e anexar uma seringa em seu lugar para pipetar líquidos.

O sistema robótico é controlado por um microprocessador que pode ser programado pelo usuário. O instrumento pode ser instruído para trazer amostras ao laboratório central onde podem ser diluídas, filtradas, particionadas, moídas, centrifugadas, homogeneizadas, extraídas e tratadas com reagentes. O dispositivo pode também estar instruído para aquecer e agitar amostras, distribuir volumes medidos de líquidos, injetar amostras em uma coluna cromatográfica e coletar frações de uma coluna. Além disso, ele pode ter uma interface com uma balança elétrica para pesagem de amostras.

Uma aplicação típica desse dispositivo é para a pré-avaliação rotineira da atividade eletroquímica de novos compostos sintetizados.[7] O robô limpa, preenche e faz a deaeração da célula eletroquímica, introduz amostras, realiza adições de padrão, inicia e pára o analisador voltamétrico e registra dados. As análises são realizadas com um desvio-padrão relativo de 2%.

Outro sistema robótico que também foi descrito automatiza completamente a obtenção das curvas de pH de titulação para amostras sólidas.[8] Esse sistema realiza automática e seqüencialmente pesagem da amostra, dissolução, diluição e calibração do pHmetro, aquisição dos dados de titulação, e seleção do ponto final; também gera relatórios. Sem dúvida, mais e mais instrumentos dessa espécie podem ser esperados para um futuro próximo.

[6] Para uma descrição sobre robôs de laboratórios, disponíveis comercialmente, e suas características de desempenho, veja. R. Strimaltis, *J. Chem. Educ.*, 1989, *66*, A8; 1990, *67*, A20; V. Berry, *Anal. Chem.*, 1990, *62*, 337A; R. Dessy, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 1100A, 1232A; W. J. Hurst and J. W. Mortimer, *Laboratory Robotics*. New York: VCH Publishers, 1987.

[7] M. L. Dittenhafer and J. D. McClean, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 1242A.

[8] G. D. Owens and R. J. Eckstein, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 2347.

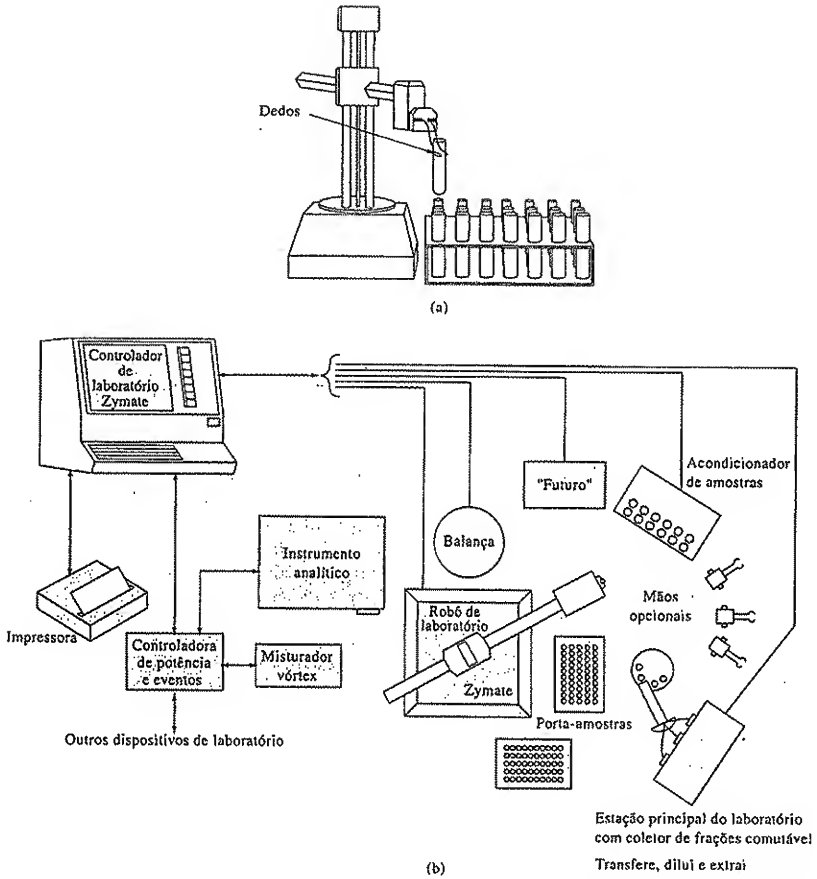


Figura 33-13 Um sistema robótico de laboratório: (a) braço e mão do robô; (b) sistema completo *(cortesia de Zymark Corporation, Hopkinton, MA)*

33C-3 Analisador Centrífugo de Varredura Rápida

Um tipo de analisador de batelada, que é capaz de analisar até 16 amostras simultaneamente para um único constituinte, está baseado no uso de uma centrífuga para misturar as amostras com um reagente e transferir as misturas a células de medidas fotométricas ou espectrofotométricas.[9] O sistema é tal que a conversão de um tipo a outro de reagente é usualmente fácil.

O princípio do instrumento é apresentado na Figura 33-14, que mostra um seção transversal de um rotor plástico e circular de uma centrífuga. O rotor tem 17 compartimentos duplos arranjados radialmente em torno do eixo de rotação. Amostras e reagentes são pipetados automaticamente em 16 dos compartimentos mostrados; solvente e reagente são colocados no décimo sétimo compartimento para servir como branco. Quando o rotor atinge uma rotação de cerca de 350 rpm, o reagente e os líquidos nos 17 compartimentos são misturados simultaneamente e levados a células individuais localizadas na margem externa do rotor; essas células estão equipadas com janelas horizontais de quartzo. A mistura é acelerada aspirando-se ar através das misturas reacionais. A radiação de um fotômetro com filtro de interferência ou um

[9] Para uma breve descrição de um sistema típico, veja C. S. Scott and C. A. Burtis, *Anal. Chem.*, 1973, *45*(3), 327A; C. D. Scott and C. A. Burtis, *Centrifugal Analysis in Clinical Chemistry*. New York: Praeger, 1980; B. B. Lentrichia, M. F. Turanchik, and K. K. Yeung, *Am. Biotechnol. Lab.*, 1987, *5*(3), 17.

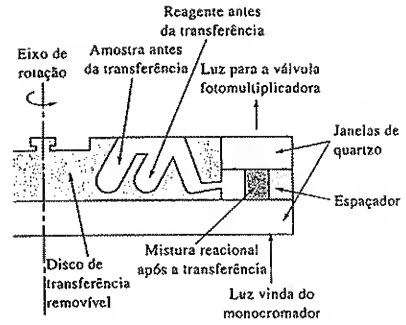


Figura 33-14 Rotor para um analisador centrífugo rápido *(reproduzida com a permissão de R. L. Coleman, W. D. Shults, M. T. Kelley, and J. A. Dean,* Amer. Lab., *1971, 3(7), 26. Copyright by International Scientific Communications, Inc.)*

espectrofotômetro passa através das células e é dirigida a uma fotomultiplicadora. Para cada rotação, é produzida uma série de pulsos elétricos, 16 para as amostras e 1 para o branco. Entre cada um dos pulsos, há um sinal para a corrente residual. Os sinais sucessivos do instrumento são coletados e armazenados na memória de um computador para o tratamento subseqüente de dados. Pode ser empregada promediação do sinal para melhorar a relação sinal/ruído.

Uma das mais importantes aplicações do analisador centrífugo rápido está na determinação de enzimas. Comumente, as análises de enzimas estão baseadas no efeito catalítico do analito sobre uma reação que envolve a formação ou o consumo de uma espécie absorvente. Aqui, uma curva de calibração relacionando a velocidade de aparecimento ou desaparecimento da espécie absorvente em função da concentração da enzima serve como base para a análise. O analisador centrífugo permite a determinação simultânea da velocidade de 16 reações sob exatamente as mesmas condições; então, 16 análises enzimáticas simultâneas são possíveis.

33C-4 Analisadores Elementares Automáticos de Compostos Orgânicos

Vários fabricantes produzem instrumentos automáticos para a análise de um ou mais elementos comumente encontrados em compostos orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio.[10] Todos esses instrumentos estão baseados na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos de interesse em moléculas gasosas. Em alguns instrumentos, os gases são separados em uma coluna cromatográfica, enquanto outras separações estão baseadas em absorvedores específicos. Na maioria dos instrumentos, a detecção da condutividade térmica serve para completar as determinações. Geralmente, estão equipados com dispositivos que automaticamente carregam amostras de massa determinada para a área de combustão.

A Figura 33-15 mostra um esquema de um instrumento automático comercial para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Nesse instrumento, as amostras são oxidadas a 900°C, sob condições estáticas em um ambiente de oxigênio puro que produz uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar e óxidos de nitrogênio. Após 2 a 6 minutos no ambiente de oxigênio, os produtos são arrastados com um jato de hélio através de um forno a 750°C, no qual cobre aquecido reduz os óxidos de nitrogênio ao elemento e também remove o oxigênio como óxido de cobre. Óxido de cobre adicional também está presente para converter monóxido de carbono a dióxido. Os halogêneos são removidos pela presença de fios de prata enovelados.

Os produtos da reação ocorrida no forno passam através de uma câmara de mistura no qual são levados a uma temperatura constante. A mistura homogênea resultante é então analisada, passando-a através de uma série de três detectores de condutividade térmica de precisão, cada um tendo um par de células sensoras.

Entre o primeiro par de células, há uma armadilha contendo perclorato de magnésio que remove a água. O sinal diferencial serve como uma medida do hidrogênio na amostra. Dióxido de carbono é removido em uma segunda armadilha de absorção. Novamente, o sinal diferencial entre o segundo par de células é uma medida do carbono na amostra. O gás remanescente, consistindo de hélio e nitrogênio, passa através do terceiro detector. A saída dessa célula é comparada com a da célula de referência através da qual flui hélio puro. A tensão diferencial através desse par de células está relacionada com a quantidade de nitrogênio na amostra.

Para análise de oxigênio, o tubo de reação é substituído por um tubo de quartzo preenchido com carbono platinizado. Quando a amostra é pirolisada em hélio e varrida para esse tubo, todo o oxigênio é convertido em monóxido de carbono, que é então convertido a dióxido de carbono pela passagem sobre o óxido de cobre aquecido. O procedimento restante é o mesmo que o que acaba de ser descrito, com a concentração de oxigênio estando relacionada com o sinal diferencial antes e após a absorção de dióxido de carbono.

Para uma análise de enxofre, a amostra sofre combustão em uma atmosfera de oxigênio em um tubo empacotado com óxido de tungstênio(VI) ou óxido de cobre. A água é removida por um reagente desidratante localizado na zona fria do mesmo tubo. O dióxido de enxofre seco é então separado e determinado pelo sinal diferencial na mesma ponte na qual se efetua a detecção de hidrogênio. Desta vez, entretanto, o dióxido de enxofre é absorvido por um reagente de óxido de prata.

[10] Para uma descrição desses instrumentos, veja T. S. Ma and R. C. Rittner, *Modern Organic Elemental Analysis*, Chapters 2, 3 e 4. New York: Marcel Dekker, 1979.

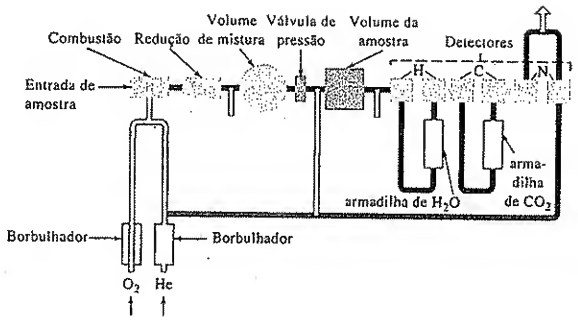


Figura 33-15 Um analisador automático de C, H e N *(cortesia de Perkin-Elmer, Norwalk, CT)*

O instrumento mostrado na Figura 33-15 pode ser totalmente automatizado, permitindo que até 60 amostras de massa conhecida, contidas em pequenas cápsulas, sejam carregadas no carrossel de amostras para análise automática.

33D ANÁLISES BASEADAS EM FILMES COM MULTICAMADAS

Durante as duas ou quase três décadas passadas, foi desenvolvida uma tecnologia para a realização dos vários passos em uma análise quantitativa automaticamente empregando filmes discretos arranjados em multicamadas suportadas por placas transparentes descartáveis, tendo o tamanho de um selo postal. Uma pequena gota de amostra (10 a 50 µL) é colocada na parte de cima do elemento do filme com multicamadas, no qual se espalha rápida e uniformemente. A água e os componentes de baixo peso molecular difundem-se da camada espalhadora para uma ou mais camadas reagentes nas quais o analito interage para produzir um produto colorido (ou ocasionalmente fluorescente), que é então determinado por fotometria de reflectância. Até hoje, essa tecnologia tem sido aplicada à determinação de rotina de metabólitos de sangue, tais como glicose, de enzimas em soro, como desidrogenase láctica, e de fármacos terapêuticos em amostras de sangue. Além disso, foi desenvolvida uma modificação da técnica que permite a determinação potenciométrica dos componentes eletrolíticos, tais como potássio em soro sangüíneo. Como destacado anteriormente, centenas de milhões de tais determinações são realizadas a cada ano em laboratórios clínicos em todo o mundo, geralmente por meio de instrumentos automáticos de fluxo contínuo ou discretos. O custo desses instrumentos é alto, o que exigiu sua localização em laboratórios centralizados, nos quais seu custo poderia ser amortizado por um grande volume de amostras. O advento de elementos de filmes com multicamadas, que é econômico, permitiu realizar algumas das análises clínicas de rotina automaticamente em locais descentralizados – até mesmo em consultórios dos médicos e em casa.[11] De fato, *kits* para a monitoração de glicose para pacientes diabéticos dependentes de insulina já estão disponíveis comercialmente.

33D-1 Princípios Gerais

O desenvolvimento de elementos de filmes com multicamadas para análise química é uma conseqüência da tecnologia desenvolvida pela indústria de fotografia colorida para a produção de filmes com multicamadas na qual ocorrem processos químicos complexos. Por exemplo, um filme colorido instantâneo é feito de cerca de 15 camadas individuais tendo espessuras de 1,5 a 5 µm. Uma dessas camadas contém um fluido revelador que, quando liberado, se difunde através das demais camadas, nas quais uma série de reações químicas ocorrem até finalmente levar à deposição dos corantes azul, verde e vermelho nas áreas que tenham sido fotossensibilizadas pela exposição em uma câmara.

Essa mesma tecnologia tornou possível a realização de análises químicas automáticas baseadas em uma seqüência de reações físicas ou químicas. Por exemplo, o produto de uma reação química que aconteceu na primeira camada pode ser separado das interferências por difusão seletiva através de uma segunda camada e indo para uma terceira na qual as demais reações podem ocorrer. Cada camada de um filme oferece então um domínio separado no qual uma reação química ou uma separação física pode acontecer. Para cada tipo de análise, um conjunto completo de reagentes é miniaturizado em recipientes secos e descartáveis. A reconstituição dos reagentes e muitas outras manipulações manuais são usualmente substituídas por um único passo, o de aplicação da amostra sobre o filme. Instrumentos baseados em filmes com multicamadas são geralmente chamados de *analisadores de filme seco.*

[11] Para artigos de revisão que descrevem essa tecnologia, veja B. Walter, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 499A; H. G. Curme *et al.*, *Clin. Chem.*, 1978, *24*, 1335; R. W. Spayd *et al.*, *Clin. Chem.*, 1978, *24*, 1343.

33D-2 Estruturas dos Filmes

A maioria dos elementos de filmes com multicamadas consiste de um suporte transparente, uma ou mais camadas de reação, uma camada refletiva e uma camada de medida ou de espalhamento. A Figura 33-16a mostra um diagrama da seção transversal de um elemento do filme, disponível comercialmente, para a determinação de glicose em soro. A química que ocorre na camada reagente está descrita pelas reações

$$\text{glicose} + O_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{oxidase}]{\text{glicose}} \text{ácido glucônico} + 2H_2O_2$$

$$2H_2O_2 + \text{indicador}_{(\text{reduzido})} \xrightarrow{\text{peroxidase}} \text{indicador}_{(\text{oxidado})} + 4H_2O$$

O produto da reação é um corante oxidado que absorve fortemente em 495 nm.

A camada reagente contém, além do indicador de oxidação/redução, as enzimas glicose oxidase e peroxidase, e um tampão em pH 5,0. Todos estão imobilizados em uma camada de gelatina de espessura aproximada de 10 µm. Esse filme está apoiado sobre um rígido filme plástico transparente.

A camada de medida ou de espalhamento sobre a qual é colocada uma gota de amostra tem tipicamente 100 µm de espessura e é constituída de acetato de celulose no qual dióxido de titânio é dispersado para atuar como refletor. A camada de espalhamento serve a três propósitos. O primeiro é o de refletir a radiação proveniente de uma fonte que atravessa as camadas reagente e suporte até o detector de um fotômetro. Sua segunda função é a de fazer a amostra se espalhar em uma camada uniforme. Durante o espalhamento, que leva de 5 a 10 s, a maioria do movimento do fluido é lateral até que todo o líquido esteja contido na estrutura porosa. Como resultado desse rápido espalhamento lateral com pequena penetração, a quantidade de fluido e analito por área é relativamente independente do volume da gota. Então, uma variação de 10% no tamanho da amostra produz somente uma variação de 1% na concentração do analito por unidade de área. Além disso, a concentração do analito é uniforme por toda a largura da área coberta pela amostra (um ponto ou uma mancha). Uma terceira função da camada de espalhamento é a de reter células, cristais e material particulado, bem como moléculas grandes, como proteínas.

A determinação de glicose sangüínea com o sistema que acabamos de descrever é notavelmente simples e pode ser totalmente automatizada. Uma amostra de 10 µL é introduzida na placa, que é então mantida em uma incubadora a 37(±0,05)°C por 7 minutos. A reflectância em 495 nm é medida com o instrumento descrito na próxima seção.

A Figura 33-16b representa um elemento de filme um pouco mais complicado para a determinação de nitrogênio devido à presença de uréia no sangue (em inglês, *blood urea nitrogen* – BUN). Duas camadas reagentes estão separadas por uma camada semipermeável de butirato acetato de celulose, pela qual passa amônia mas que exclui dióxido de carbono e íons hidróxido da camada indicador ácido/base. As reações neste exemplo são

$$(NH_2)_2CO + H_2O \xrightarrow[\text{pH 8,0}]{\text{urease}} 2NH_3 + CO_2$$

$$NH_3 + \underset{\text{sem cor}}{HIn} \longrightarrow NH_4^+ + \underset{\text{colorido}}{In^-}$$

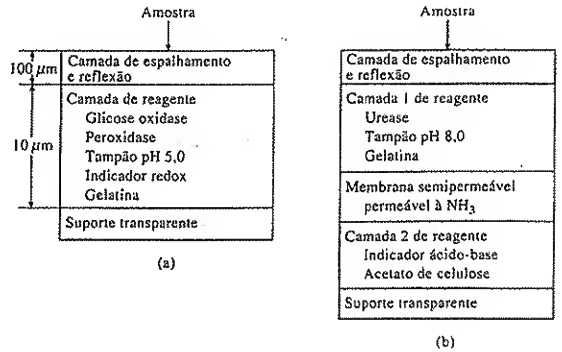


Figura 33-16 Seção transversal de dois elementos de filme comerciais para a determinação de (a) glicose e (b) nitrogênio proveniente da uréia no sangue – BUN. Note que a espessura do filme não está em escala.

33D-3 Instrumentação

Medidas quantitativas de produtos de separações e reações de filmes com multicamadas têm sido baseados em fotometria de reflectância, potenciometria íon-específica e fluorescência.

Fotômetro Reflectivo

A Figura 33-17 representa um esquema de um instrumento manual para medida de reflectância difusa em um filme com multicamadas. A amostra, enquanto está na incubadora, é iluminada por radiação filtrada com um comprimento de onda absorvido pelo analito. O feixe da fonte, que está a 45 graus do elemento do filme, é recolhido em uma direção que é perpendicular à amostra. Esta geometria minimiza a reflexão frontal da superfície. O diâmetro do ponto iluminado é de cerca de 2,5 mm. A detecção é feita por meio de uma fotomultiplicadora.

Em espectroscopia de reflectância, dois tipos de reflexão são encontrados: tipo especular ou espelho, na qual os ângulos de incidência e de reflexão são idênticos, e difusas, que é a reflexão de uma estrutura fosca. A última serve como base para a espectroscopia de reflectância. A reflexão difusa não é um fenômeno de superfície mas o resultado de espalhamento, transmissão e interações de absorção da radiação no volume do filme iluminado. A absorção dentro do volume reduz a intensidade refletida.

Os dados de reflectância são normalmente expressos em termos de *reflectância percentual* (%R), que é análoga à transmitância percentual em espectroscopia de absorção. Então,

$$\%R = \frac{I_s}{I_r} \times 100\%$$

onde I_s é a intensidade do feixe refletido pela amostra e I_r é a intensidade do padrão de referência, usualmente, sulfato de bário. Assim como a transmitância, a reflectância diminui de forma não-linear com o aumento na concentração de espécies absorvedoras. Vários algoritmos foram desenvolvidos para linearizar esta relação. O algoritmo específico usado depende da característica da reflexão do filme com multicamadas particular, da natureza da iluminação e da geometria do instrumento.

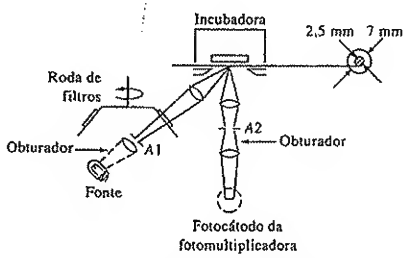


Figura 33-17 Um fotômetro de reflectância manual para uso com elementos de filmes finos *(de H. G. Cume et al.,* Clin. Chem., *1978, 24, 1336; com permissão)*

Atualmente, estão disponíveis tanto instrumentos de reflectância manuais como totalmente automatizados. Com os últimos, o operador necessita somente providenciar a amostra e especificar os testes a serem realizados. O instrumento então escolhe o elemento como filme apropriado a partir de um repositório, seleciona o filtro de radiação adequado, calibra o instrumento, aplica a amostra e imprime o resultado. Este instrumento é capaz de realizar mais de 500 determinações por hora, envolvendo qualquer um dos 16 testes disponíveis.

Potenciometria

A tecnologia de filmes com multicamadas foi estendida à produção de sistemas de membranas íon-seletivas para a determinação de íons de potássio, sódio e cloreto bem como para a determinação de muitos outros analitos. Esses sistemas destinam-se a um único teste e são descartáveis. Um esquema da célula usada para determinação de íons potássio em amostras de soro é mostrado na Figura 33-18. As dimensões do dispositivo são 2,8 por 2,4 cm. Dois elementos de filme idênticos estão acoplados por uma ponte salina de papel. Aproximadamente, 10 µL de amostra são colocados em um poço e 10 µL de solução-padrão de potássio em outro. Essas soluções se difundem rápida e lateralmente para ativar a ponte salina. A camada superior do elemento do filme, que é a membrana íon-seletiva, é constituída de valinomicina em um plástico hidrofóbico. Como descrito anteriormente (Seção 23C-6), a valinomicina liga-se seletivamente a íons potássio, o que provoca o desenvolvimento de um potencial na interface do filme. As três camadas restantes em cada elemento constituem um eletrodo de referência prata/cloreto de prata.

Diferentemente das medidas íon-específicas convencionais, o potencial da célula refere-se diretamente ao potencial da célula que contém o padrão. A concentração de potássio na amostra-problema é então obtida da diferença de potencial entre as duas células. O desempenho deste e de outros tipos de células parece ser comparável aos dos sistemas de eletrodos íon-específicos convencionais.

33D-4 Desempenho e Aplicações

Os elementos de filmes finos e detectores são oferecidos por vários fabricantes, para um número crescente de teste clínicos. Atualmente, o número de diferentes tipos de ensaios é de cerca de 36. A Tabela 33-2 lista algumas determinações representativas das que podem ser realizadas com esses dispositivos. Geralmente, o volume de amostra é pequeno (10 a 50 µL) e o tempo requerido para completar uma análise é curto – usualmente de 1 a 10 min. As faixas dinâmicas mostradas na tabela são suficientemente grandes para acomodar aproximadamente 98% das amostras encontradas em um laboratório clínico. As amostras que estão fora desse intervalo precisam ser tratadas através de diluições apropriadas.

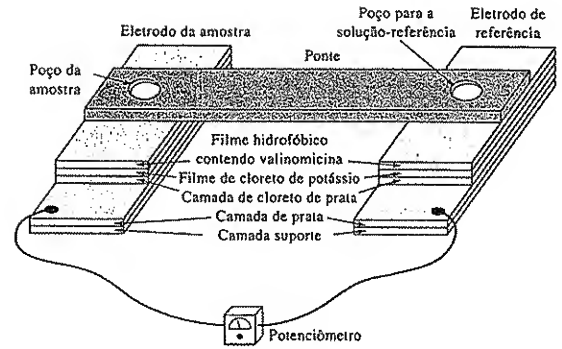


Figura 33-18 Célula multicamada íon-seletiva para potássio. As dimensões do dispositivo são 2,8 × 2,4 cm × 150 µm de espessura *(reproduzida com a permissão de B. Walter,* Anal. Chem., *1983, 55, 508A. Copyright 1983 American Chemical Society)*

Testes extensivos de desempenho destes novos dispositivos geralmente revelam uma boa correlação entre os dados que eles produzem e os resultados obtidos por procedimentos-padrão. A precisão relativa de 1% a 10% depende do tipo de teste, que novamente é comparável aos dados de métodos-padrão automatizados.

TABELA 33-2 Dados de Eficiência para Alguns Elementos de Filmes Finos*

Analito	Faixa Dinâmica	Desvio-Padrão Relativo da Precisão, %
Albumina	72,5 – 869 µmol/L	4,9
Amônia	0,01–12 mmol/L	5
Bilirrubina	3,4 – 445 µmol/L	2,5
Cálcio	0,25 – 4,0 mmol/L	1,5
Dióxido de carbono	5 – 55 mmol/L	5–7
Cloreto	50 – 175 mmol/L	1,5
Colesterol	0,39 – 14,3 mmol/L	5,2
Creatinina	4,4 – 1.459 µmol/L	4
Glicose	1,1 – 34,7 mmol/L	2,1
Potássio	1–14 mmol/L	2,0
Sódio	75 – 250 mmol/L	1,3
Triglicerídeos	0 – 6,5 mmol/L	2,7
Uréia	0,7 – 42,8 mmol/L	3,3
Ácido úrico	29,7 –1.010 µmol/L	2,3

*Extraída de: T. L. Shirey, *Clin. Biochem.*, 1983, *16*, 147; com permissão.

33E QUESTÕES E PROBLEMAS

33-1 Liste seqüencialmente um conjunto de operações unitárias de laboratório que poderiam ser usadas para:
(a) verificar a presença ou ausência de chumbo em camadas de tinta seca.
(b) determinar o conteúdo de ferro em comprimidos multivitamínicos/minerais.

33-2 Esboce como seria um sistema de injeção em fluxo que poderia ser usado para a determinação de K^+ e Na^+ em sangue através de medidas de fotometria de chama.

33-3 Esboce um sistema que poderia ser empregado para a determinação de chumbo em efluentes aquosos de uma planta industrial através da extração de íons chumbo com uma solução de ditizona em tetracloreto de carbono, que reage com íon chumbo para formar um produto intensamente colorido.

33-4 Esquematize um aparato de injeção em fluxo para a determinação de sulfito de sódio em amostras aquosas.

33-5 Faça um esboço, visto de cima, de um arranjo para uma garra robótica, equipado com uma "visão" fotoelétrica, que poderia permitir levantar frascos tampados de 2 mL.

33-6 Esboce um diagrama de fluxo (indicando colunas, detectores e válvulas de comutação) para satisfazer os seguintes requerimentos. Primeiro, o pico do solvente deve ser rapidamente separado de dois analitos que têm volatilidade muito menor que o solvente. Segundo, o pico do solvente não deve entrar na coluna analítica. Terceiro, os dois analitos, que diferem bastante em polaridade, devem ser separados e, por fim, determinados quantitativamente.

Biblioteca Central/UEPB

Apêndice **1**

Avaliação dos Dados Analíticos

Este apêndice descreve os tipos de erros que são encontrados na química analítica e como suas magnitudes são estimadas e relatadas. A estimativa da exatidão provável dos resultados é uma parte vital de qualquer análise pois o desconhecimento da confiabilidade torna os resultados sem valor.

a1A PRECISÃO

Dois termos são muito usados na discussão sobre a confiabilidade dos dados: *precisão* e *exatidão*.

a1A-1 Precisão

A precisão descreve a reprodutibilidade dos resultados; isto é, a concordância entre os valores numéricos para duas ou mais repetições das medidas, ou medidas que tenham sido feitas *exatamente do mesmo modo*. Em geral, a precisão de um método analítico é obtida facilmente pela repetição da medida.

Os três termos muitos usados para descrever a precisão de um conjunto de repetições de dados incluem *desvio-padrão*, *variança* e *coeficiente de variação*. Esses termos têm significância estatística e estão definidos na Seção a1B-1.

a1A-2 Exatidão

A exatidão descreve a correção de um resultado experimental. Estritamente falando, o único tipo de medida que pode ser completamente exato é o que envolve contagem de objetos. Todas as outras medidas contêm erros e são somente uma aproximação da verdade.

A exatidão é um termo relativo porque o que é um método exato ou inexato depende muito da necessidade do cientista e da dificuldade do problema analítico. Por exemplo, um método analítico que fornece resultados que estão dentro de ±10%, ou uma parte por bilhão, da quantidade correta de mercúrio em uma amostra de tecido de peixe que contém 10 partes por bilhão do metal pode ser considerada como de exatidão razoável. Em contraste, um procedimento que resulte em erros de ±10% da quantidade correta de mercúrio contido em minério que contém 20% do metal poderia ser considerado como inaceitavelmente inexato.

A exatidão é expressa em termos ou do erro absoluto ou do erro relativo. O *erro absoluto* E_a da média $\bar{x}$ de um pequeno conjunto de análises repetidas é dado pela relação

$$E_a = \bar{x} - x_t \qquad \text{(a1-1)}$$

onde x_t é um valor aceito da quantidade que está sendo medida. Geralmente, é útil expressar a exatidão em termos do *erro relativo*, onde

$$\text{erro relativo} = \frac{\bar{x} - x_t}{x_t} \times 100\% \qquad \text{(a1-2)}$$

Comumente, o erro relativo é expresso como uma porcentagem; em outros casos, o quociente é multiplicado por 1.000 para fornecer o erro em partes por mil.

Observe que ambos os erros aparecem com um sinal. Um sinal positivo indica que a medida resultante é maior

que seu valor verdadeiro enquanto que um sinal negativo indica o oposto.

Há dois tipos de erros, *aleatório* (ou *indeterminado*) e *sistemático* (ou *determinado*).[1] O erro na média de um conjunto de repetições de medidas é então dado pela soma desses dois tipos de erros:

$$E_a = E_r + E_s \qquad \text{(a1-3)}$$

onde E_r é o erro aleatório associado com a medida e E_s é o erro sistemático.

Erros Aleatórios

Sempre que medidas analíticas são repetidas com uma mesma amostra, obtém-se uma dispersão nos dados, tal como a mostrada na Tabela a1-1, por causa da presença dos erros aleatórios ou indeterminados – isto é, a presença de erros aleatórios reflete-se na imprecisão dos dados. Os dados das colunas 2, 4 e 6 da tabela são as absorbâncias (Seção 13A) obtidas em um espectrofotômetro de 50 medidas de soluções vermelhas produzidas por tratamento idêntico de amostras aquosas contendo 10 ppm de Fe(III) com um excesso de íon tiocianato. As absorbâncias medidas são diretamente proporcionais à concentração de ferro.

A distribuição dos erros aleatórios nesses dados é mais facilmente percebida se os dados forem organizados em grupos de dados contíguos de igual tamanho, ou *classes*, como mostrado na Tabela a1-2. A freqüência relativa de ocorrência dos dados em cada classe é então representada em um gráfico de barras chamado de *histograma*, como na Figura a1-1*A*.

É razoável supor, que se o número de análises for muito maior que o mostrado na Tabela a1-2 e que se o tamanho das classes for muito menor, o resultado obtido será na forma de uma curva suave como a que aparece na Figura a1-1*B*. Uma curva suave desse tipo é chamada de *curva gaussiana* ou uma *curva de erro normal*. Sabe-se empiricamente que os resultados de repetições de análises químicas têm aproximadamente uma distribuição gaussiana ou uma distribuição normal.

A distribuição de freqüências apresentada por uma curva gaussiana tem as seguintes características:

1. O resultado mais freqüentemente observado é a média μ do conjunto de dados.
2. Os resultados estão agrupados simetricamente em torno deste valor médio.
3. Pequenas divergências do valor médio central são encontradas mais freqüentemente que grandes divergências.
4. Na ausência de erros sistemáticos, a média de um conjunto grande de dados aproxima-se do valor verdadeiro.

A característica 4 significa, em princípio, que sempre é possível em uma análise reduzir o erro aleatório de forma que se aproxime de zero. Infelizmente, raramente atinge-se este objetivo, porque isto requer que se faça 20 ou mais repetições das análises. Normalmente, um cientista pode ser dar ao luxo de fazer duas ou três repetições de uma medida, e espera-se então um erro aleatório significativo para a média desse conjunto pequeno de repetições.

Os estatísticos usam μ para representar a média de uma coleção infinita de dados (veja Figura a1-1*B*) e $\bar{x}$ para a média de um conjunto pequeno repetições de dados. O erro aleatório E_r para a média do pequeno conjunto é então dado por

$$E_r = \bar{x} - \mu \qquad \text{(a1-4)}$$

A média para um conjunto finito de dados rapidamente se aproxima do valor verdadeiro quando o número de medidas N aumenta além de 20 ou 30. Então, como mostrado no exemplo seguinte, podemos algumas vezes determinar o erro aleatório em um único dado ou na média de um pequeno conjunto de dados.

EXEMPLO a1-1

Calcule o erro aleatório para **(a)** para o segundo dado na Tabela a1-1 e **(b)** para a média para as três primeiras entradas na tabela.

A média para o conjunto total de dados é igual a 0,482 e como esta é a média de 50 medidas, podemos assumir que o erro aleatório nesta média tende a zero. Então a média μ é tomada como 0,482.

(a) Aqui, o erro aleatório para uma única medida x_2 é:

$$E_r = x_2 - \mu = 0{,}480 - 0{,}482 = -0{,}002$$

(b) A média $\bar{x}$ para as três primeiras entradas na tabela é dada por

$$\bar{x} = \frac{0{,}488 + 0{,}480 + 0{,}486}{3} = 0{,}485$$

Substituindo na Equação a1-4, obtemos

$$E_r = \bar{x} - \mu = 0{,}485 - 0{,}482 = +0{,}003$$

A natureza aleatória dos erros indeterminados torna possível tratar esses efeitos por métodos estatísticos. As técnicas estatísticas são consideradas na Seção a1B.

[1] Um terceiro tipo de erro, que é encontrado ocasionalmente, é o *erro* grosseiro, que se origina muitas vezes de descuido, inabilidade, incapacidade ou má sorte do pesquisador. As fontes comuns incluem a transposição de números em registros de dados, o derramamento de amostras, o uso da escala errada em um medidor, a introdução acidental de contaminantes e inversão de sinal na escala do medidor. Um erro grosseiro em um conjunto de repetições de medidas aparece como um *ponto fora da curva* – um dado que é acentuadamente diferente de outros dados do conjunto. Não consideraremos este tipo de erro nesta discussão.

TABELA a1-1 Repetições de Medidas de Absorbância[a]

Tentativa	Absorbância, A	Tentativa	Absorbância, A	Tentativa	Absorbância, A
1	0,488	18	0,475	35	0,476
2	0,480	19	0,480	36	0,490
3	0,486	20	0,494[b]	37	0,488
4	0,473	21	0,492	38	0,471
5	0,475	22	0,484	39	0,486
6	0,482	23	0,481	40	0,478
7	0,486	24	0,487	41	0,486
8	0,482	25	0,478	42	0,482
9	0,481	26	0,483	43	0,477
10	0,490	27	0,482	44	0,477
11	0,480	28	0,491	45	0,486
12	0,489	29	0,481	46	0,478
13	0,478	30	0,469[c]	47	0,483
14	0,471	31	0,485	48	0,480
15	0,482	32	0,477	49	0,483
16	0,483	33	0,476	50	0,479
17	0,488	34	0,483		

Absorbância média = 0,482
Desvio-padrão = 0,0056

[a] Os dados aparecem na ordem em que foram obtidos.
[b] Valor máximo.
[c] Valor mínimo.

TABELA a1-2 Distribuição de Freqüências dos Dados da Tabela a1-1

Intervalo de Absorbância, A	Número no Intervalo, y	Freqüência Relativa, y/N[a]
0,469 a 0,471	3	0,06
0,472 a 0,474	1	0,02
0,475 a 0,477	7	0,14
0,478 a 0,480	9	0,18
0,481 a 0,483	13	0,26
0,484 a 0,486	7	0,14
0,487 a 0,489	5	0,10
0,490 a 0,492	4	0,08
0,493 a 0,495	1	0,02

[a] N = número total de medidas = 50

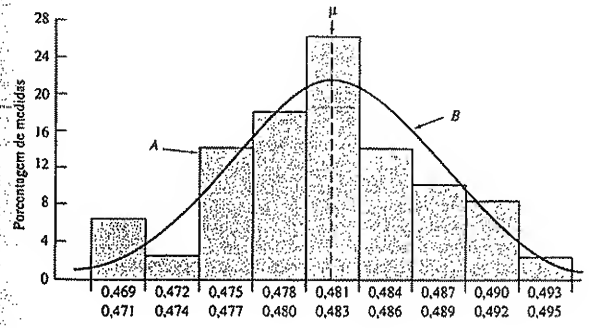


Figura a1-1 *A*, Histograma mostrando a distribuição dos 50 resultados da Tabela a1-1. *B*, Curva gaussiana para os dados com a mesma média e o mesmo desvio-padrão que os dados de *A*.

*Erros Sistemáticos – Tendência**

Os erros sistemáticos têm um valor definido, têm uma causa determinável e são de mesmo sinal e magnitude para cada repetição da medida realizada do mesmo modo. Os erros sistemáticos levam ao que chamamos de tendência de uma técnica de medida. A tendência está ilustrada pelas duas curvas na Figura a1-2, que mostra a distribuição de freqüências dos resultados das repetições na análise de amostras idênticas por dois métodos que têm erros aleatórios de mesma grandeza. O método *A* não apresenta nenhuma tendência, de forma que o valor esperado é o valor verdadeiro x_t. O método *B* mostra uma tendência dada por

$$\text{tendência} = \mu_B - x_t = \mu_B - \mu_A \qquad \text{(a1-5)}$$

Observe que a tendência afeta todos os dados em um conjunto e que apresenta sempre um sinal.

Os erros sistemáticos podem ser de três tipos: *instrumentais*, *pessoais* e *metodológicos*.

Erros Instrumentais. As fontes típicas de erros instrumentais incluem deriva nos circuitos eletrônicos, vazamentos no sistema de vácuo, efeitos da temperatura nos detectores, correntes induzidas nos circuitos oriundas das linhas de tensão de 110 V, diminuição, pelo uso, das tensões das baterias, erros de calibração nos equipamentos de medida, pesagem e volumétricos.

Os erros sistemáticos instrumentais são facilmente detectados e corrigidos por calibração com padrões adequados. A calibração periódica dos instrumentos é sempre desejável porque a resposta da maioria dos instrumentos varia com o tempo como conseqüência de deterioração, corrosão ou tratamento inadequado.

Erros Pessoais. Os erros pessoais são aqueles introduzidos em uma medida pelas apreciações do experimentador e pelas decisões que ele deve tomar. Incluem a estimativa da posição de um ponteiro entre duas divisões de uma escala, a cor de uma solução no ponto final de uma titulação, o nível de um líquido com relação à graduação em uma pipeta ou a intensidade relativa de dois feixes de luz. Julgamentos desse tipo geralmente estão sujeitos a incertezas sistemáticas e unidirecionais. Por exemplo, uma pessoa pode estimar a posição de um ponteiro sempre acima, outra pode demorar em ativar um cronômetro e uma terceira pode ter menos sensibilidade a cores. Daltonismo e outros problemas físicos também agravam os erros pessoais.

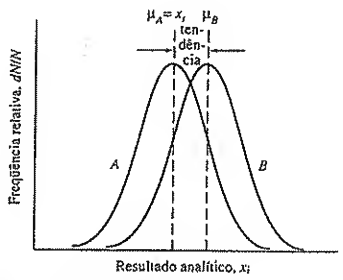


Figura a1-2 Ilustração da tendência = $\mu_B - \mu_A = \mu_B - x_t$

* N. de R. Em inglês, *bias*. Também é empregado, como tradução, o termo viés.

A tendência numérica é outra causa de erros sistemáticos pessoais que é largamente encontrada e varia consideravelmente de pessoa para pessoa. A tendência mais comum encontrada na estimativa da posição de um ponteiro em uma escala é a escolha dos dígitos 0 e 5. Também aparece uma preferência para dígitos pequenos ao invés dos grandes e de pares sobre ímpares.

Uma fonte quase universal de erros é o preconceito. A maioria de nós, não importa quão honestos, tem uma tendência natural a estimar as leituras das escalas no sentido de melhorar a precisão em um conjunto de resultados ou fazer com que o resultado esteja dentro de um intervalo pré-concebido como o valor verdadeiro para a medida.

A maioria dos erros pessoais pode ser minimizado com cuidado e autodisciplina. Então, a maioria dos cientistas desenvolve o hábito de sistematicamente fazer uma checagem dupla nas leituras obtidas, nas anotações e nos cálculos. Os robôs, os sistemas automatizados, a coleta de dados computadorizada e o controle de instrumentos computadorizados podem eliminar ou minimizar esse tipo de erro.

Erros Metodológicos. Os erros metodológicos são freqüentemente introduzidos pelo comportamento não-ideal, físico e químico, dos reagentes e das reações nas quais a análise está baseada. As fontes possíveis incluem lentidão ou não-efetivação completa das reações químicas, perdas por volatilidade, adsorção do analito em sólidos, instabilidade dos reagentes, contaminantes e interferências químicas.

Os erros metodológicos sistemáticos são usualmente mais difíceis de detectar e corrigir que os erros pessoais e instrumentais. A forma melhor e mais segura envolve a *validação* do método usando-o para análise de material-padrão semelhante à amostra a ser analisada tanto em composição química como no estado físico. As concentrações do analito nos padrões devem, é claro, ser conhecidas com alto grau de certeza. Para materiais simples, os padrões podem às vezes ser preparados misturando-se cuidadosamente quantidades conhecidas de compostos puros. Infelizmente, mais freqüentemente do que não, os materiais a serem analisados são suficientemente complexos para impedir esse tipo de abordagem simplificada.

O National Institute of Standards and Technology[2] comercializa uma variedade de *materiais-padrão de referência* que são especificamente preparados para a validação de métodos analíticos.[3] A concentração de um ou mais constituintes nestes materiais foi determinada por (1) um método de referência validado previamente, (2) dois ou mais métodos de medida independentes e confiáveis ou (3) análises por uma rede de laboratórios, tecnicamente competentes e familiarizados com o material a ser testado. A maioria dos materiais-padrão de referência são substâncias comumente encontradas no comércio ou em estudos sobre meio ambiente, poluição, produtos clínicos, biológicos e análises forenses. Umas poucas amostras incluem traços de elementos em carvão, óleo combustível, matéria particulada urbana, sedimentos de estuários e água; chumbo em amostras de sangue, colesterol em soro humano, drogas de abuso na urina e uma variedade de elementos em rochas, minerais e vidros. Além disso, atualmente, vários fornecedores colocam à disposição uma variedade de materiais analisados para testes de métodos.[4]

[2] Em 1989, o nome do National Bureau of Standards (NBS) foi alterado para National Institute of Standards and Technology (NIST). Ainda hoje, muitas publicações da NIST continuam com a sigla NBS. Informações sobre a NIST, seus produtos e seus serviços estão disponíveis na internet no endereço http://nvl.nist.gov/.

[3] Veja U. S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog* 1995-96, NIST Special Publication 260. Washington, DC: Government Printing Office, 1995. A versão atual do catálogo está disponível no endereço da internet mencionado na nota de rodapé 2. Para uma descrição do programa de material de referência do NIST, veja R. A. Alvarez, S. D. Rasberry, and G. A. Uriano, *Anal. Chem.* 1982, *54*, 1226A; G. A. Uriano, *ASTM Standardization News*, 1979, *7*, 8.

[4] Veja C. Veillon, *Anal. Chem.*, 1986, *58*, 851A.

a1B TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS ERROS ALEATÓRIOS

Dados distribuídos aleatoriamente do tipo descrito na seção Erros Aleatórios são convenientemente analisados através de técnicas estatísticas, que serão consideradas nas próximas seções.[5]

a1B-1 Populações e Amostras

No tratamento estatístico dos dados, assume-se que a quantidade de repetições dos resultados experimentais obtidos no laboratório é uma fração diminuta do número infinito de resultados que, em princípio, poderiam ser obtidos se houvesse um tempo infinito e uma quantidade infinita de amostra. Os estatísticos chamam essa quantidade de dados de *amostra* e a vêem como um subconjunto de uma *população* infinita, ou *universo*, de dados que existem. As leis da estatística aplicam-se somente a populações; quando essas leis são aplicadas a uma amostra de dados de laboratório, estamos assumindo que a amostra é verdadeiramente representativa da população. Como não há segurança de que essa suposição seja válida, as afirmações sobre erros aleatórios são necessariamente incertas e devem ser tratadas em termos de probabilidades.

[5] Para um tratamento estatístico mais detalhado, veja R. Calcutt e R. Boddy, *Statistics for Analytical Chemistry*. New York: Chapman and Hall, 1983; J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2a. ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, Chapter 5. New York: Wiley, 1978; R. L. Anderson, *Practical Statistics for Analytical Chemistry*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.

Definição de Alguns Termos Usados em Estatística

Média da População (μ). A *média da população*, ou média limite, de um conjunto de repetições de dados é definida pela equação

$$\mu = \lim_{N\to\infty} \frac{\sum_{i=0}^{N} x_i}{N} \qquad \text{(a1-6)}$$

onde x_i representa o valor da *i*-ésima medida. Como indicado por esta equação, a média de um conjunto de medidas aproxima-se da média da população quando *N*, o número de medidas, tende ao infinito. É importante ressaltar que, na ausência de tendências (erros sistemáticos), μ *é o valor verdadeiro para a quantidade que está sendo medida.*

Desvio-Padrão da População (σ) e Variância da População (σ^2). O desvio-padrão da população e a variância da população fornecem medidas estatísticas significativas da precisão de uma população de dados. O desvio-padrão é dado pela equação

$$\sigma = \sqrt{\lim_{N\to\infty} \frac{\sum_{i=0}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad \text{(a1-7)}$$

onde x_i é novamente o valor da *i*-ésima medida. Observe que o desvio-padrão da população é a raiz quadrada da média dos *desvios da média* ao quadrado de uma população.

Os estatísticos preferem expressar a precisão dos dados em termos da *variância*, que é simplesmente o quadrado do desvio-padrão (σ^2), pois as variâncias são aditivas. Isto é, se existem *n* fontes independentes de erros aleatórios em um sistema, então a variança total σ_t^2 é dada pela relação

$$\sigma_t^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \cdots \sigma_n^2 \qquad \text{(a1-8)}$$

onde $\sigma_1^2, \sigma_1^2 \ldots \sigma_n^2$ são as variâncias individuais das fontes.

Os químicos geralmente preferem descrever a precisão das medidas em termos de desvios-padrão em vez da variança porque o desvio-padrão emprega as mesmas unidades da própria medida.

Média da Amostra ($\bar{x}$). A *média da amostra* é a média de um conjunto finito de dados. Como *N* neste caso é um número finito, $\bar{x}$ difere um pouco do média da população μ, e então do valor verdadeiro da quantidade observada ou medida. O uso de símbolos diferentes para a média da amostra enfatiza esta importante distinção.

Desvio-Padrão da Amostra (*s*) e Variância da Amostra (s^2). O *desvio-padrão (s)* para uma amostra de dados que tem tamanho limitado é dado pela equação

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{(N)}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \qquad \text{(a1-9)}$$

Observe que o desvio-padrão da amostra difere em três aspectos do desvio-padrão da população que foi definida pela Equação a1-7. Primeiro, σ é substituído por s de forma a ressaltar a diferença entre os dois termos. Segundo, a média verdadeira μ é substituída por $\bar{x}$, a média da amostra. Finalmente, $(N-1)$, que é definido como o *número de graus de liberdade*, aparece no denominador em vez de N.[6]

Desvio-Padrão Relativo (RSD) e Coeficiente de Variação (CV). Os desvios-padrão relativos são normalmente mais informativos que os desvios-padrão absolutos. O desvio-padrão relativo de uma amostra de dados é obtido por

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 10^z \qquad \text{(a1-10)}$$

Quando $z = 2$, o desvio-padrão relativo é dado como um percentual; quando é igual a 3, o desvio é informado em parte por mil. O desvio-padrão relativo expresso como um percentual é também conhecido como o *coeficiente de variação* (CV) para os dados. Ou seja,

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \qquad \text{(a1-11)}$$

No tratamento de uma população de dados, σ e μ são usados em vez de s e $\bar{x}$ nas Equações a1-10 e a1-11.

Um Modo Alternativo de Calcular os Desvios-Padrão da Amostra. No cálculo de s, com a ajuda de uma calculadora simples que não tenha a função desvio-padrão, pode ser mais conveniente usar a seguinte identidade algébrica equivalente à Equação a1-9:

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2 / N}{N-1}} \qquad \text{(a1-12)}$$

EXEMPLO a1-2

Foram obtidas as seguintes repetições de dados para a concentração de SO_2 no ar próximo a uma fábrica de papel: 1,96, 1,91, 1,88 e 1,94 partes por milhão (ppm). Calcule (a) a média, (b) o desvio-padrão absoluto e (c) o coeficiente de variação para os dados.

	ppm de SO_2	
	x_i	x_i^2
x_1	1,96	3,8416
x_2	1,91	3,6481
x_3	1,88	3,5344
x_4	1,94	3,7636
	$\Sigma x_i = 7,69$	$\Sigma x_i^2 = 14,7877$

(a) $\bar{x} = 7,69/4 = 1,9225 = 1,92$ ppm de SO_2

(b) Aplicando a Equação a1-12, obtemos

$$s = \sqrt{\frac{14,7877 - (7,69)^2/4}{4-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{14,7877 - 14,784025}{3}}$$

$$= \sqrt{\frac{0,003675}{3}} = 0,035 \text{ ppm de } SO_2$$

(c) $$\text{CV} = \frac{0,035 \text{ ppm}}{1,92 \text{ ppm}} \times 100\% = 1,8\%$$

Observe que a diferença entre Σx_i^2 e $(\Sigma x_i)^2/N$ no Exemplo a1-2 é tão pequena que um arredondamento prematuro poderia levar a erros sérios no valor calculado de s. Por causa dessa fonte de erros, a Equação a1-12 nunca deveria ser usada para o cálculo de desvio-padrão para números que contêm cinco ou mais dígitos; deveria ser usada a Equação a1-9. É importante lembrar que as calculadoras de bolso e pequenos computadores que têm a função desvio-padrão, em geral, usam uma versão da Equação a1-12. Conseqüentemente, são esperados erros grandes para s, quando esses dispositivos são aplicados a dados que têm cinco ou mais algarismos significativos.[7]

A Lei de Erro Normal

Na estatística gaussiana, assume-se que os resultados de medidas repetidas que se originam de erros indeterminados estão distribuídos de acordo com a *lei de erro normal*, que estabelece que a fração da população de observações, dN/N, cujos valores estão no intervalo de x até $(x + dx)$ é dada por

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \qquad \text{(a1-13)}$$

Aqui, μ e σ são a média da população e o desvio-padrão, e N é o número de observações. As duas curvas mostradas na Figura a1-3a são os gráficos da Equação a1-13. O desvio-padrão para os dados na curva B é o dobro daquele dos dados na curva A.

[6] Por definição, o número de graus de liberdade é o número de dados que permanece independente quando s é calculado. O desvio-padrão de um conjunto de dados experimentais é calculado com base em $(N-1)$ graus de liberdade porque a média é usada nos cálculos. Substituindo-se a média e qualquer subconjunto de $(N-1)$ dados na equação algébrica para a média, o valor numérico de qualquer dado que tenha sido excluído pode ser calculado. O valor numérico de qualquer dado pontual pode ser calculado a partir dos dados restantes e a média ilustra que um grau de liberdade é perdido em qualquer instante em que a média é usada no cálculo de qualquer estatística subseqüente.

[7] Veja H. E. Solberg, *Anal. Chem.*, 1983, *55*, 1661; P.M. Wanek *et al.*, *Anal. Chem.*, 1982, *54*, 1877.

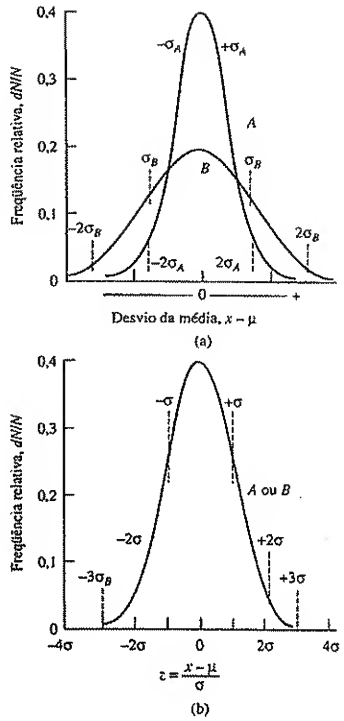


Figura a1-3 Curva de erros normal. O desvio-padrão para B é o dobro do de A; isto é, $\sigma_B = 2\sigma_A$. (a) A abcissa é o desvio da média nas mesmas unidades da medida. (b) A abcissa é desvio da média em relação a σ. Então, A e B resultam em curvas idênticas.

Observe que $(x - \mu)$ na Equação a1-13 é o *desvio absoluto dos valores individuais de x em relação à média* quaisquer que sejam as unidades usadas nas medidas. Entretanto, é mais conveniente expressar os desvios da média em unidades de desvio-padrão z onde

$$z = (x - \mu)/\sigma \qquad \text{(a1-14)}$$

Tomando a derivada desta equação com relação a x, temos

$$dz = dx/\sigma \qquad \text{(a1-15)}$$

A substituição destas duas relações na Equação a1-13 leva a uma equação que expressa a distribuição em termos de uma única variável z. Isto é,

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} dz \qquad \text{(a1-16)}$$

Podemos converter esta expressão a intervalos finitos, integrando entre N_1 e N_2 como mostrado na seção seguinte.

A Curva de Erros Normal

A Figura a1-3b mostra outra maneira de representar em gráfico os dados que dão origem a duas curvas da Figura a1-3a. A abcissa agora é z, os desvios da média dos dados estão em unidades de desvio-padrão (Equação a1-14). Esse tipo de gráfico resulta em uma única curva independente da magnitude do desvio-padrão dos dados. As propriedades gerais desta curva incluem: (1) desvio da média igual a zero ocorre para a freqüência máxima, (2) uma distribuição simétrica dos desvios positivos e negativos, em torno desse máximo e (3) uma diminuição exponencial da freqüência à medida que os desvios aumentam. Então, pequenos erros aleatórios são muito mais comuns que os erros grandes.

Áreas Sobre Regiões da Curva de Erros Normal. A área sob a curva da Figura a1-3b é a integral da Equação a1-16 e é determinada como segue:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{-n}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} dz = \text{erf}\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)$$

onde erf(b) representa a assim chamada *função erro*, que é dada por

$$\text{erf}(b) = \int_0^b \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx$$

A fração da população entre quaisquer limites especificados é dada pela área sob a curva entre estes limites. Por exemplo, a área sob a curva entre $z = -1$ e $z = +1$, é dada pela integral definida

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{-1}^{1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} dx = \text{erf}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 0,683$$

Então, 0,683 ou 68,3% da área total da curva está dentro do intervalo de ±1σ da média. Isto é, $\Delta N/N = 0,683$, o que significa que 68,3% de uma população de dados está dentro do intervalo de ±1σ da média. Para cálculos similares com $z = 2$ e $z = 3$, encontramos que 95,5% está dentro do intervalo de ±2σ e 99,7% dentro de ±3σ. Os valores para $(x - \mu)$ correspondendo a ±1σ, ±2σ e ±3σ estão indicados pelas linhas verticais tracejadas na Figura a1-3.

As propriedades da curva de erros normal são úteis porque permitem afirmações sobre a magnitude provável dos erros aleatórios efetivos em uma dada medida ou conjunto de medidas *desde que o desvio-padrão seja conhecido*. Então, podemos dizer que as chances são de 68,3 em 100 que o erro aleatório associado a uma única medida seja menor que ±1σ, que as chances são de 95,5 em 100 que o erro seja menor que ±2σ, e assim por diante. Claramente, o desvio-padrão é um parâmetro útil para a estimativa e indicação do erro aleatório efetivo provável para um método analítico.

Erro-Padrão de uma Média. As grandezas sobre distribuição percentual que acabamos de citar referem-se ao erro provável de uma *única* medida. Se um conjunto de amostras, cada uma contendo N dados, é tomado aleatoriamente

de uma população de dados, as médias das amostras irão mostrar cada vez menos dispersão quanto maior for o valor de N. O desvio-padrão das médias das amostras é conhecido como *erro-padrão* da média e é representado pelo símbolo s_m. Pode-se mostrar que o erro-padrão é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de dados usados para calcular as médias. Isto é,

$$s_m = s/\sqrt{N} \qquad \text{(a1-17)}$$

A média e o desvio-padrão de um conjunto de dados são estatísticas de importância fundamental em toda a ciência e engenharias. A média é importante porque usualmente fornece uma boa estimativa das variáveis de interesse. O desvio-padrão da média é igualmente importante pois fornece informação sobre a precisão e então sobre o erro aleatório associado à medida.

Método para Obtenção de uma Boa Aproximação de σ

Para aplicar as relações estatísticas diretamente a um número finito de amostras de dados, é necessário saber que o desvio-padrão s para os dados é uma boa aproximação do desvio-padrão da população σ. Se não for assim, as inferências estatísticas devem ser modificadas para levar em conta a incerteza em s. Nesta seção, consideramos métodos para a obtenção de valores confiáveis de s de amostras pequenas de dados experimentais.

Realização de Experimentos Preliminares. A incerteza no valor calculado de s diminui à medida que o número de medidas N na Equação a1-9 aumenta. A Figura a1-4 mostra o erro relativo em s como uma função de N. Observe que, quando N é maior que aproximadamente 20 para a maioria das aplicações, s e σ podem ser considerados idênticos. Então, quando um método de medidas não consome tempo em demasia e quando há quantidade suficiente de amostra, é prático e econômico realizar experimentos preliminares cujo único propósito é o de obter um desvio-padrão confiável para o método.

Agrupamento de Dados. Para as análises que consomem muito tempo, o procedimento anterior é praticamente impossível. Em tais casos, portanto, dados sobre a precisão de uma série de amostras similares acumulados no decorrer do tempo podem ser agrupados para fornecer uma estimativa de s que é superior ao valor obtido para qualquer subconjunto individualmente. Outra vez, devemos assumir que as mesmas fontes de erros aleatórios estão presentes em todas as amostras. Essa suposição é usualmente válida desde que as amostras tenham composições similares e que cada uma

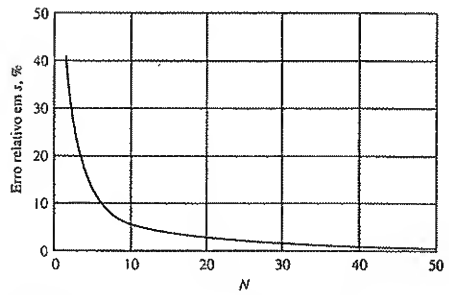


Figura a1-4 Erro relativo em s como uma função de N.

tenha sido analisada de modo idêntico. Para obter uma estimativa de s do agrupamento, os desvios da média para cada subconjunto são elevados ao quadrado; os quadrados para todos os subconjuntos são então somados e divididos por um número apropriado de graus de liberdade. O desvio-padrão do agrupamento $s_{\text{agrupamento}}$ é obtido extraindo-se a raiz quadrada do quociente. Perde-se um grau de liberdade no cálculo da média para cada um dos subconjuntos n_t. Então, o número de graus de liberdade para o agrupamento s é igual ao número total de medidas menos n_t, como mostrado na equação no final da página, onde i, j, k e p são os índices para cada subconjunto, N_1, N_2, N_3, ... N_{n_t} são os números de dados em cada subconjunto e n_t é o número de subconjuntos. O Exemplo a1-3 mostra este tipo de cálculo.

Observe que, no Exemplo a1-3, foi perdido um grau de liberdade para cada uma das sete amostras. Como o número restante de graus de liberdade é maior que 20, então, o valor calculado de s pode ser considerado como uma boa aproximação de σ; ou seja, podemos assumir que $s \rightarrow \sigma$.

a1B-2 Limites de Confiança (CL)

O valor verdadeiro ou a média populacional (μ) de uma medida é uma constante que sempre permanece desconhecida. Entretanto, na ausência de erros sistemáticos, podem ser estabelecidos os limites de intervalos dentro dos quais espera-se encontrar a média populacional com uma certa probabilidade. Os limites assim estabelecidos são chamados de *limites de confiança*.

O limite de confiança, que é calculado a partir do desvio-padrão de uma amostra, depende da certeza com que se conhece s. Se há razões para acreditar que s é uma boa aproximação de σ, então o limite de confiança pode ser significativamente mais estreito que quando a estimativa de s está baseada em apenas duas ou três medidas.

$$s_{\text{agrupamento}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \ldots + \sum_{p=1}^{N_{n_t}}(x_p - \bar{x}_{n_t})^2}{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots - n_t}}$$

EXEMPLO a1-3

Foi determinado o teor de mercúrio em amostras de sete peixes do Rio Mississippi, com um método baseado na absorção da radiação pelo mercúrio elementar gasoso. Calcule o desvio-padrão do agrupamento para o método, baseando-se nas três primeiras colunas de dados na tabela que segue:

Número do Espécime	Números de Amostras Medidas	Teor de Hg, ppm	Média, ppm de Hg	Soma dos Quadrados dos Desvios das Médias
1	3	1,80; 1,58; 1,64	1,673	0,0259
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015	0,0115
3	2	3,13; 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,89; 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130	0,0170
Número de medidas = 28			Total das somas dos quadrados = 0,2196	

Os valores nas colunas 4 e 5 para o espécime 1 foram calculados como segue

x_i	$\lvert(x_i - \bar{x})\rvert$	$(x_i - \bar{x})^2$
1,80	0,127	0,0161
1,58	0,093	0,0087
1,64	0,033	0,0011
5,02	Total dos quadrados = 0,0259	

$$\bar{x} = \frac{5,02}{3} = 1,673$$

Os outros dados nas colunas 4 e 5 foram obtidos de forma similar. Então

$$s_{\text{agrupamento}} = \sqrt{\frac{0,0259 + 0,0115 + 0,0242 + 0,0611 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28 - 7}}$$
$$= 0,100 \text{ ppm de Hg}$$

Limite de Confiança Quando s é uma Boa Aproximação de σ

A Figura a1-5 mostra um conjunto de curvas de erro normal, nas quais a abcissa é uma quantidade z, que representa o desvio-padrão da média em unidades de desvio-padrão da população (Equação a1-14). O número no centro de cada curva fornece a porcentagem da área total sob a curva que abrange valores entre $-z$ e $+z$. Por exemplo, 50% da área sob a curva gaussiana está entre $-0,67\sigma$ e $+0,67\sigma$; 80% da área está entre $-1,29\sigma$ e $+1,29\sigma$. Para este último caso, podemos dizer, com 80% de probabilidade de estarmos corretos, que a média da população está entre $\pm 1,29\sigma$ de qualquer medida que tenha sido feita. Aqui o *nível de confiança* é de 80% e o *intervalo de confiança* vale $\pm z\sigma = \pm 1,29\sigma$. Uma afirmação geral para o limite de confiança (CL) de uma única medida é obtido pelo rearranjo da Equação a1-14, lembrando que z pode assumir valores positivos ou negativos. Então,

$$\text{CL para } \mu = x \pm z\sigma \qquad \text{(a1-18)}$$

A Equação a1-18 aplica-se ao resultado de uma única medida. A aplicação da Equação a1-17 mostra que o intervalo de confiança diminui por um fator igual a $\sqrt{N}$ para a média de N repetições de medidas. Então, uma forma mais geral da Equação a1-18 é dada por

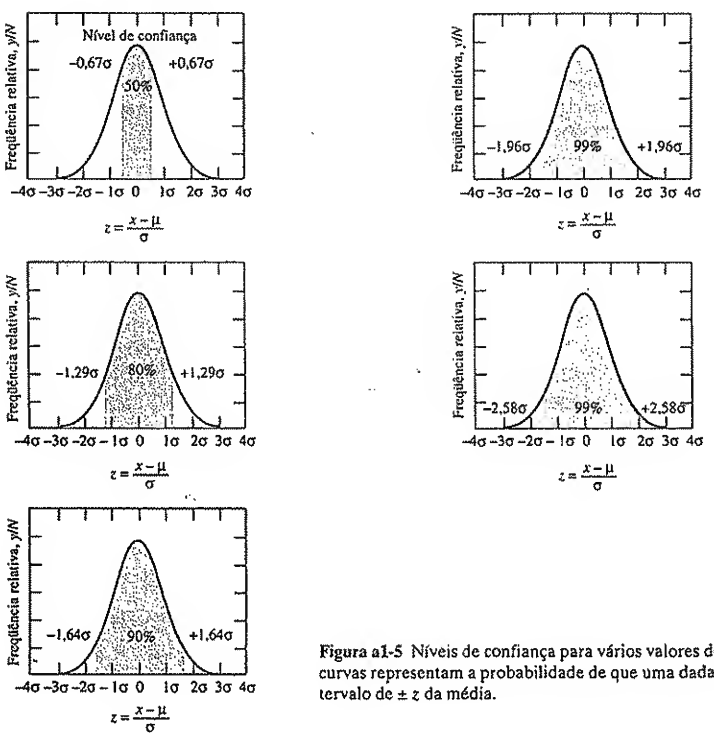


Figura a1-5 Níveis de confiança para vários valores de z. As áreas sombreadas sob as curvas representam a probabilidade de que uma dada medida esteja dentro de um intervalo de ± z da média.

$$\text{CL para } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \qquad \text{(a1-19)}$$

Valores para z em vários níveis de confiança são encontrados na Tabela a1-3.

TABELA a1-3 Níveis de Confiança para Vários Valores de z

Nível de Confiança, %	z	Nível de Confiança, %	z
50	0,67	96	2,00
68	1,00	99	2,58
80	1,29	99.7	3,00
90	1,64	99.9	3,29
95	1,96		

EXEMPLO a1-4

Calcule os limites de confiança de 50 e 95% para o valor médio (1,67 ppm de Hg) para a amostra 1 no Exemplo a1-3. Outra vez, $s \approx \sigma = 0{,}10$.

Aplicando a Equação a1-19 às três medidas, resulta

$$\text{LC de 50\%} = 1{,}67 \pm \frac{0{,}67 \times 0{,}10}{\sqrt{3}}$$
$$= 1{,}67 \pm 0{,}04$$

$$\text{LC de 95\%} = 1{,}67 \pm \frac{1{,}96 \times 0{,}10}{\sqrt{3}}$$
$$= 1{,}67 \pm 0{,}11$$

A partir do Exemplo a1-4, concluímos que a probabilidade é de 50% de que μ, a média da população (e *na ausência de erro sistemático*, é o valor verdadeiro), esteja dentro dos limites de 1,63 e 1,71 ppm de Hg. Mais ainda, há 95% de chance de que μ esteja entre 1,56 e 1,78 ppm de Hg.

EXEMPLO a1-5

Quantas repetições de medidas do espécime 1 no Exemplo a1-3 seriam necessárias para que o limite de confiança de 95% diminuísse para ±0,07 ppm de Hg?

O valor do agrupamento para s é uma boa estimativa para σ. Para um intervalo de confiança de ±0,07 ppm de Hg, a substituição na Equação a1-19 leva a

$$0{,}07 = \pm\frac{zs}{\sqrt{N}} = \pm\frac{1{,}96 \times 0{,}10}{\sqrt{N}}$$
$$\sqrt{N} = \pm\frac{1{,}96 \times 0{,}10}{0{,}07} = 2{,}80$$
$$N = 7{,}8$$

Concluímos, então, que oito medidas poderiam fornecer uma chance um pouco melhor que 95% para que a média da população estivesse dentro de ±0,07 ppm da média experimental.

Uma consideração da Equação a1-19 indica que o intervalo de confiança para uma análise pode ser reduzido à metade pelo uso da média de quatro medidas nos cálculos realizados. Dezesseis medidas são necessárias para estreitar os limites por mais um fator dois. É aparente que a diminuição do ganho é atingida rapidamente à medida que são adquiridos mais dados. Então, normalmente tiramos vantagem do ganho relativamente grande conseguido com a promediação de duas ou quatro medidas mas raramente podemos gastar o tempo requerido para um aumento muito maior na confiabilidade.

Em análises de dados, é essencial ter em mente que os limites de confiança obtidos a partir da Equação a1-19 são aplicáveis *somente na ausência de erros sistemáticos*.

Limites de Confiança Quando σ é Desconhecido

Freqüentemente, um químico deve fazer uso de um método com o qual não está familiarizado e, por limitações de tempo ou de quantidade disponível de amostra, fica impossibilitado de fazer uma estimativa exata de σ. Aqui, um único conjunto de repetições de medidas deve fornecer não somente uma média mas também uma estimativa da precisão.

TABELA a1-4 Valores de t para Vários Níveis de Probabilidade

Graus de liberdade	Fator para o intervalo de confiança, %				
	80	90	95	99	99.9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

Como indicado anteriormente, s calculado a partir de um pequeno conjunto de dados pode estar sujeito a uma incerteza considerável; neste caso, os limites de confiança devem ser alargados já que não há disponibilidade uma boa estimativa de σ.

Para considerar a variabilidade potencial de s, usamos o parâmetro estatístico t, definido como

$$t = (x - \mu)/s \qquad \text{(a1-20)}$$

Note a similaridade entre as Equações a1-20 e a1-14 . Mas, em contraste com z na Equação a1-14, t é dependente não somente do nível de confiança desejado mas também do número de graus de liberdade disponíveis para o cálculo de s. A Tabela a1-4 fornece valores de t para poucos graus de liberdade; tabelas mais completas são encontradas nos livros de matemática. Observe que os valores de t tornam-se iguais aos de z (Tabela a1-3) à medida que o número de graus de liberdade tende ao infinito. A variável t é geralmente chamada de *t de student*, pseudônimo do matemático britânico W. S. Gossett que foi o primeiro a descrevê-la e a demostrar o seu uso.

O limite de confiança para a média $\bar{x}$ de N medidas repetidas pode ser calculado a partir de t por uma equação análoga à Equação a1-19; ou seja,

$$\text{LC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad \text{(a1-21)}$$

EXEMPLO a1-6

Um químico obteve os seguintes dados para o teor alcoólico em uma amostra de sangue: porcentagem de etanol = 0,084, 0,089 e 0,079. Calcule a média com limite de confiança de 95%, assumindo que **(a)** não há conhecimento sobre a precisão do método e **(b)** com base em experiências prévias, sabe-se que $s \rightarrow \sigma = 0{,}006\%$ de etanol.

(a) $\sum x_i = 0{,}084 + 0{,}089 + 0{,}079 = 0{,}252$

$\sum x_i^2 = 0{,}0070566 + 0{,}007921 + 0{,}006241$
$= 0{,}021218$

$$s = \sqrt{\frac{0{,}021218 - (0{,}252)^2/3}{3-1}} = 0{,}0050$$

Aqui, $\bar{x} = 0{,}252/3 = 0{,}084$. A Tabela a1-4 indica que $t = \pm 4{,}30$ para dois graus de liberdade e 95% de confiança. Então,

$$\text{LC de 95\%} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$
$$= 0{,}084 \pm \frac{4{,}3 \times 0{,}0050}{\sqrt{3}}$$
$$= 0{,}084 \pm 0{,}012$$

(b) Como temos um bom valor de σ disponível e, na Tabela a1-3, vemos que $z = 1{,}96$,

$$\text{CL de } 95\% = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$
$$= 0,084 \pm \frac{1,96 \times 0,006}{\sqrt{3}}$$
$$= 0,084 \pm 0,007$$

A partir do Exemplo a1-6, podemos ver que uma boa estimativa de σ estreita o intervalo de confiança quase à metade.

a1B-3 Teste para Erro Sistemático

Como observado na Seção aA1-2, a tendência da média em um método analítico é geralmente detectada pela análise de um ou mais materiais-padrão de referência, cuja composição é conhecida. Apesar de toda a semelhança, a média $\bar{x}$ experimental de uma análise pode diferir do valor verdadeiro μ fornecido para o padrão. Neste caso, deve ser feita uma apreciação sobre se essa diferença é conseqüência de erro aleatório na análise do material de referência ou é resultado da tendência do método usado.

Um modo comum de tratar estatisticamente esse problema é comparar a diferença $(\bar{x} - \mu)$ experimental com a diferença que se poderia esperar dentro de um certo nível de probabilidade se não houvesse tendência alguma. Se o valor experimental de $(\bar{x} - \mu)$ for maior que a diferença calculada, é provável que uma tendência esteja ocorrendo. Se, por outro lado, o valor experimental for menor ou igual à diferença calculada, não terá sido demonstrada a presença de erros sistemáticos.

Esse teste para tendência faz uso do t estatístico discutido previamente. Neste caso, rearranjando a Equação a1-21, obtemos

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad \text{(a1-22)}$$

onde N é o número de medidas repetidas usadas no teste. Se está disponível uma boa estimativa para σ, então a equação pode ser modificada substituindo-se t por z e s por σ. Se o valor experimental de $(\bar{x} - \mu)$ for maior que o valor teórico de $(\bar{x} - \mu)$, calculado a partir da Equação a1-22, isto sugere a presença de uma tendência. Se, por outro lado, o valor calculado usando a Equação a1-22 for maior, não há demonstração da presença de erros sistemáticos.

EXEMPLO a1-7

Um procedimento novo para determinação rápida de enxofre em querosene foi testado em uma amostra cujo teor de S de 0,123% é conhecido a partir do método usado na preparação. Os resultados foram % de S = 0,112, 0,118, 0,115 e 0,119. Estes dados indicam a presença de uma tendência no método?

$$\sum x_i = 0,112 + 0,118 + 0,115 + 0,119 = 0,464$$
$$\bar{x} = 0,464/4 = 0,116\% \text{ de S}$$
$$\bar{x} - \mu = 0,116 - 0,123 = -0,007\% \text{ de S}$$
$$\sum x_i^2 = 0,012544 + 0,013924 + 0,013225 + 0,014161 = 0,053854$$
$$s = \sqrt{\frac{0,053854 - (0,464)^2/4}{4-1}} = \sqrt{\frac{0,000030}{3}}$$
$$= 0,0032$$

Na Tabela a1-4, encontramos, com um nível de confiança de 95%, um valor de $t = 3,18$ para três graus de liberdade. Então,

$$\frac{ts}{\sqrt{4}} = \frac{3,18 \times 0,0032}{\sqrt{4}} = \pm 0,0051$$

Pode-se esperar que uma média experimental se desvie ±0,0051 ou mais com uma freqüência não maior que 5 vezes em 100. Então, se concluímos que $(\bar{x} - \mu) = -0,007$ é uma diferença significativa e que há uma tendência na média, então, em média, estaremos errados menos que 5 vezes em 100.

Se fizermos um cálculo similar usando t com 99% de nível de confiança, $ts/\sqrt{N}$ resulta em um valor de 0,0093. Assim, se insistimos em estar errados em não mais que 1 vez em 100, devemos concluir que a tendência não foi demonstrada. Observe que esta afirmação é diferente de dizer que não há erros sistemáticos afetando a média.

EXEMPLO a1-8

Suponha que saibamos, por experiências prévias, que o método descrito no Exemplo a1-7 possuía um desvio-padrão da população de 0,0032% de S. Isto é, que $s \rightarrow \sigma = 0,0032$. Para 99% de nível de confiança, pode-se sugerir a presença de uma tendência?

Podemos, neste caso, escrever que

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm \frac{2,58 \times 0,0032}{\sqrt{4}} = \pm 0,00413$$

A diferença experimental de −0,007 é muito maior que este número. Então, há um forte indício de erro sistemático.

a1B-4 Propagação de Incertezas nas Medidas

Um método típico de análise instrumental envolve várias medidas experimentais, cada uma das quais está sujeita a uma incerteza indeterminada e cada uma delas contribui para um erro indeterminado efetivo no resultado final. Com o propósito de mostrar como as incertezas indeterminadas afetam o resultado de uma análise, vamos assumir que um resultado x seja dependente das variáveis experimentais p, q, r, ..., cada uma das quais sofre flutuações de modo aleatório e independente. Isto é, x é uma função de $p, q, r, ...$, de forma que podemos escrever

$$x = f(p, q, r, ...) \qquad \text{(a1-23)}$$

A incerteza dx_i (isto é, o desvio da média) na i-ésima medida de x depende do tamanho e sinal das incertezas correspondentes dp_i, dq_i, dr_i, ... Isto é,

$$dx_i = f(dp_i, dq_i, dr_i, ...)$$

A variação total em dx, em função das incertezas em p, q, r, ..., pode ser obtida tomando-se a derivada parcial de x (Equação a1-23) com relação a cada uma das variáveis p, q, r, ... Ou seja,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{q,r,\cdots} dp + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_{p,r,\cdots} dq + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{p,q,\cdots} dr + \cdots \qquad \text{(a1-24)}$$

Para estabelecer uma relação entre o desvio-padrão de x e os desvios-padrão de p, q e r, precisamos elevar ao quadrado a equação precedente. Então,

$$(dx)^2 = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{q,r,\cdots} dp + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_{p,r,\cdots} dq + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{p,q,\cdots} dr + \cdots\right]^2 \qquad \text{(a1-25)}$$

Essa equação deve ser somada entre os limites de $i = 1$ a $i = N$, onde N é o número de repetições das medidas.

Tomando-se o quadrado da Equação a1-24, emergem dois tipos de termos do lado direito da equação: (1) os termos quadráticos e (2) os termos cruzados. Os termos quadráticos têm a forma

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 dp^2, \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 dq^2, \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 dr^2, \cdots$$

Os termo quadráticos são sempre positivos e, portanto, *nunca se cancelam*. Em contraste, os termos cruzados podem ser positivos ou negativos. Exemplos são

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial q}\right) dp\,dq, \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial r}\right) dp\,dr, \cdots$$

Se dp, dq e dr representam *incertezas aleatórias* e *independentes*, alguns dos termos cruzados podem ser positivos e outros negativos. Então, a *soma de todos esses termos deveria aproximar-se de zero*, particularmente quando N é grande.[8]

Como conseqüência da tendência dos termos cruzados se cancelarem, a soma da Equação a1-25 de $i = 1$ até $i = N$ pode ser feita exclusivamente sobre os termos quadráticos. Essa soma toma, então, a forma

[8] Se as variáveis não forem independentes, os termos cruzados devem ser mantidos independentemente do tamanho de N. Veja S. L. Meyer, *Data Analysis for Scientists ans Engineers*. New York: Wiley, 1975.

$$\sum (dx_i)^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \sum (dp_i)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \sum (dq_i)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \sum (dr_i)^2 + \cdots \qquad \text{(a1-26)}$$

Dividindo a equação por N, temos

$$\frac{\sum (dx_i)^2}{N} = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \frac{\sum (dp_i)^2}{N} + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \frac{\sum (dq_i)^2}{N} + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \frac{\sum (dr_i)^2}{N} + \cdots \qquad \text{(a1-27)}$$

Mas, da Equação a1-7, vemos que

$$\frac{\sum (dx_i)^2}{N} = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N} = \sigma_x^2$$

onde σ_x^2 é a variança de x. Do mesmo modo,

$$\frac{\sum (dp_i)^2}{N} = \sigma_p^2$$

e assim por diante. Então, a Equação a1-27 pode ser escrita em termos da variança destas quantidades; portanto,

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \sigma_p^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \sigma_q^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \sigma_r^2 \cdots \qquad \text{(a1-28)}$$

O próximo exemplo ilustra como a Equação a1-28 é usada para fornecer a variança de uma quantidade calculada a partir de dados experimentais.

EXEMPLO a1-9

O número de pratos N em uma coluna cromatográfica pode ser calculado com a Equação 26-17 (Capítulo 26):

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$$

onde t_R é o tempo de retenção e W é a largura do pico cromatográfico nas mesmas unidades que t_R. O significado desses termos está explicado na Figura 26-6.

O pico obtido por cromatografia líquida de alta eficiência para o hexaclorobenzeno apareceu com um tempo de retenção de 13,36 minutos. A largura do pico em sua base foi de 2,18 minutos. O desvio-padrão s para as duas medidas de tempo foi de 0,043 e 0,061 minutos, respectivamente. Calcule **(a)** o número de pratos na coluna e **(b)** o desvio-padrão para o resultado calculado.

(a)
$$N = 16\left(\frac{13,36}{2,18}\right)^2 = 601 \text{ pratos}$$

(b) Substituindo s por σ na Equação a1-28, temos

$$s_N^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial t_R}\right)_W^2 s^2 t_R + \left(\frac{\partial N}{\partial W}\right)_{t_R}^2 s_W^2$$

Tomando as derivadas parciais da equação original

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t_R}\right)_W = \frac{32 t_R}{W^2} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial W}\right)_{t_R} = \frac{-32 t_R^2}{W^3}$$

A substituição destas relações na equação anterior, resulta em

$$s_N^2 = \left(\frac{32 t_R}{W^2}\right)^2 s_{t_R}^2 + \left(\frac{-32 t_R^2}{W^3}\right)^2 s_W^2$$

$$= \left(\frac{32 \times 13{,}36\,\text{min}}{(2{,}18\,\text{min})^2}\right)^2 (0{,}061\,\text{min})^2$$

$$+ \left(\frac{-32(13{,}36\,\text{min})^2}{(2{,}18\,\text{min})^3}\right)^2 (0{,}043\,\text{min})^2 = 592{,}1$$

$$s_N = \sqrt{592{,}1} = 24{,}3 = 24 \text{ pratos}$$

Então, $N = 6{,}0\ (\pm 0{,}2) \times 10^2$ pratos.

a1B-5 Arredondamento dos Resultados Obtidos nos Cálculos Numéricos

A Equação a1-28 é útil para a decisão de como os cálculos aritméticos podem ser arredondados. Por exemplo, consideremos o caso no qual o resultado x é calculado pela relação seguinte

$$x = p + q - r$$

onde p, q e r são quantidades experimentais que possuem desvios-padrão de s_p, s_q e s_r, respectivamente. Aplicando a Equação a1-18 (usando o desvio-padrão da amostra em vez daquele da população), obtemos

$$s_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{q,r}^2 s_p^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_{p,r}^2 s_q^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{p,q}^2 s_r^2$$

Mas,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{q,r} = \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_{p,r} = 1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{p,q} = -1$$

Portanto, a variança de x resulta em

$$s_x^2 = s_p^2 + s_q^2 + s_r^2$$

ou o desvio-padrão do resultado é dado por

$$s_x = \sqrt{s_p^2 + s_q^2 + s_r^2}$$

Então, o desvio-padrão *absoluto* de uma soma ou diferença é igual à raiz quadrada da soma dos quadrados do desvio-padrão *absoluto* dos números que constituem a soma ou diferença.

Procedendo desta mesma maneira, pode-se obter as relações mostradas na coluna 3 da Tabela a1-5 para outros tipos de operações aritméticas. Observe que, em vários cálculos, as varianças relativas, tais como $(s_x/x)^2$ e $(s_p/p)^2$, são combinadas em vez de os desvios-padrão absolutos.

EXEMPLO a1-10

Calcule o desvio-padrão do resultado de

$$\frac{[14{,}3(\pm 0{,}2) - 11{,}6(\pm 0{,}2)] \times 0{,}050(\pm 0{,}001)}{[820(\pm 10) \pm 1.030(\pm 5)] \times 42{,}3(\pm 0{,}4)} = 1{,}725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

Primeiro, devemos calcular o desvio-padrão da soma e da diferença. O desvio-padrão s_p para a diferença no numerador é dada por

$$s_p = \sqrt{(\pm 0{,}2)^2 + (\pm 0{,}2)^2} = \pm 0{,}283$$

Para a soma no denominador, o desvio-padrão s_q vale

$$s_q = \sqrt{(\pm 10)^2 + (\pm 5)^2} = \pm 11{,}2$$

Podemos reescrever a equação como

$$\frac{2{,}7(\pm 0{,}283) \times 0{,}050(\pm 0{,}001)}{1.850(\pm 11{,}2) \times 42{,}3(\pm 0{,}4)} = 1{,}725 \times 10^{-6}$$

A equação agora contém somente produtos e quocientes, e aplicando Equação (2) na Tabela a1-5, temos:

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0{,}283}{2{,}7}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}001}{0{,}050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 11{,}2}{1.850}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0{,}4}{42{,}3}\right)^2} = \pm 0{,}107$$

Para obter o desvio-padrão absoluto, escrevemos

$$s_x = \pm 0{,}107x = \pm 0{,}0107 \times 1{,}725 \times 10^{-6} = \pm 0{,}185 \times 10^{-6}$$

e a resposta pode ser arredondada para $1{,}7\ (\pm 0{,}2) \times 10^{-6}$.

TABELA a1-5 Propagação de Erros em Cálculos Aritméticos

Tipo de Cálculo	Exemplo*	Desvio-padrão de x	
Adição ou subtração	$x = p + q - r$	$s_x = \sqrt{s_p^2 + s_q^2 + s_r^2}$	(1)
Multiplicação ou divisão	$x = p \cdot q/r$	$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{s_q}{q}\right)^2 + \left(\frac{s_r}{r}\right)^2}$	(2)
Exponenciação	$x = p^y$	$\frac{s_x}{x} = y\frac{s_p}{p}$	(3)
Logaritmo	$x = \log_{10} p$	$s_x = 0{,}434\frac{s_p}{p}$	(4)
Antilogaritmo	$x = \text{antilog}_{10} p$	$\frac{s_x}{x} = 2{,}303 s_p$	(5)

*p, q e r são variáveis experimentais cujos desvios-padrão são s_p, s_q e s_r, respectivamente.

EXEMPLO a1-11

Calcule os desvios-padrão absolutos dos resultados dos seguintes cálculos. O desvio-padrão absoluto para cada quantidade está dado entre parênteses.

(a) $x = \log[2{,}00(\pm 0{,}02) \times 10^{-4}] = -3{,}6990 \pm ?$
(b) $x = \text{antilog}[1{,}200(\pm 0{,}003)] = 15{,}849 \pm ?$
(c) $x = \text{antilog}[45{,}4(\pm 0{,}3)] = 2{,}5119 \times 10^{45} \pm ?$

(a) Considerando a Equação (4) na Tabela a1-5, vemos que

$$s_x = \pm 0{,}434 \times \frac{0{,}02 \times 10^{-4}}{2{,}00 \times 10^{-4}} = \pm 0{,}004$$

Então,

$\log [2{,}00\ (\pm 0{,}02) \times 10^{-4}] = -3{,}699\ (\pm 0{,}004)$

(b) Usando a Equação (5) na Tabela a1-5, obtemos

$$\frac{s_x}{x} = 2{,}303 \times (\pm 0{,}003) = \pm 0{,}0069$$

$$s_x = \pm 0{,}0069x = \pm 0{,}0069 \times 15{,}849 = 0{,}109$$

Portanto, antilog $[1{,}200\ (\pm 0{,}003)]$ $= 15{,}8 \pm 0{,}1$

(c)

$$\frac{s_x}{x} = 2{,}303(\pm 0{,}3) = \pm 0{,}691$$

$$s_x = \pm 0{,}691 \times 2{,}511 \times 10^{45} = \pm 1{,}7 \times 10^{45}$$

Portanto, antilog $[45{,}4\ (\pm 0{,}3)]$ $= 2{,}5\ (\pm 1{,}7) \times 10^{45}$

O Exemplo a1-11 demonstra que um erro absoluto grande está associado ao antilogaritmo de um número com poucos dígitos após a vírgula. Esta grande incerteza originase do fato que os números à esquerda da vírgula (a característica) servem somente para localizar a vírgula. O erro grande no antilog resulta das incertezas relativamente grandes na *mantissa* do número (ou seja, $0{,}4 \pm 0{,}3$).

a1C MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

A maioria dos métodos analíticos está baseado em uma curva de calibração na qual uma quantidade medida y é representada em um gráfico como uma função de uma concentração x conhecida, de uma série de padrões. A Figura a1-6 mostra uma curva de calibração típica, que foi calculada a partir da determinação cromatográfica do isooctano em amostras de hidrocarbonetos. A ordenada (a variável dependente) é a área sob o pico cromatográfico do isooctano, e a abcissa (a variável independente) representa a porcentagem em mols do isooctano. Como um gráfico típico (e desejável), a relação aproxima-se de uma reta. Observe, entretanto, que nem todos os dados caem exatamente sobre a reta devido aos erros aleatórios no processo de medida. Então, devemos tentar ajustar a "melhor" reta que passa por esses pontos. Uma maneira comum de encontrar essa reta é através do *método dos mínimos quadrados*.

Na aplicação do método dos mínimos quadrados, assumimos que uma reta é um bom modelo para representar a relação entre a área de um pico (y) e sua concentração (x). A reta que procuramos é dada pela equação

$$y = mx + b$$

onde m é a inclinação da reta e b é o intercepto. A inclinação e o intercepto são chamados de *parâmetros* do modelo, que neste caso é uma reta. Também assumimos que qual-

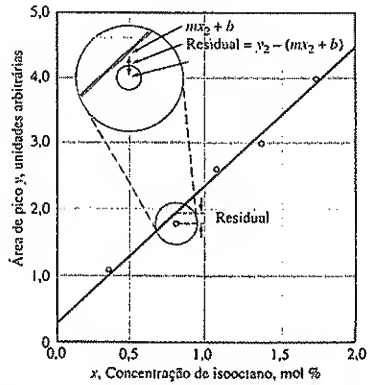


Figura a1-6 Curva de calibração para a determinação de isooctano em misturas de hidrocarbonetos.

quer desvio dos pontos individuais da reta resultam de erros na medida da área e que não há erros nos valores x – isto é, as concentrações das soluções-padrão são conhecidas exatamente.

Como ilustrado na Figura a1-6, o desvio vertical de cada ponto a partir da reta é chamado de *resíduo*. A linha gerada pelo método dos mínimos quadrados é aquela que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos para todos os pontos.

Por conveniência, definimos três quantidades S_{xx}, S_{yy} e S_{xy} como segue:

$$S_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{\left(\sum x_i\right)^2}{N} \qquad \text{(a1-29)}$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{\left(\sum y_i\right)^2}{N} \qquad \text{(a1-30)}$$

$$S_{xy} = \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \qquad \text{(a1-31)}$$

Aqui, x_i e y_i são as coordenadas dos dados individuais, N é o número de pares de dados usados na preparação da curva de calibração, e $\bar{x}$ e $\bar{y}$ são os valores médios para as variáveis, ou

$$\bar{x} = \sum x_i/N \text{ e } y = \sum y_i/N$$

Observe que S_{xx} e S_{yy} são a soma dos quadrados dos desvios da média para os valores individuais de x e y. As expressões equivalentes mostradas no lado direito nas Equações a1-29, a1-30 e a1-31 são mais convenientes quando uma calculadora está sendo utilizada.

Seis quantidades úteis podem ser calculadas a partir de S_{xx}, S_{yy} e S_{xy}.

1. A inclinação de m:

$$m = S_{xy}/S_{xx} \qquad \text{(a1-32)}$$

2. O intercepto b:

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \qquad \text{(a1-33)}$$

3. O desvio-padrão da regressão, ou erro-padrão da estimativa, s_r dos resíduos $(y_c - m_x - b)$:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} \qquad \text{(a1-34)}$$

4. O desvio-padrão da inclinação s_m:

$$s_m = s_r/\sqrt{S_{xx}} \qquad \text{(a1-35)}$$

5. O desvio-padrão do intercepto s_b:

$$s_b = s_r\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}} \qquad \text{(a1-36)}$$

$$= s_r\sqrt{\frac{1}{N - \left(\sum x_i\right)^2/\sum x_i^2}}$$

6. O desvio-padrão s_c para os resultados analíticos obtidos a partir dos parâmetros do ajuste de mínimos quadrados dos dados:

$$s_c = \frac{s_r}{m}\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \qquad \text{(a1-37)}$$

A Equação a1-37 permite o cálculo do desvio-padrão da média $\bar{y}_c$, de um conjunto de M repetições das análises quando é usada uma curva de calibração que contém N pontos; lembrando que $\bar{y}$ é o valor médio de y para os N dados de calibração.

EXEMPLO a1-12

Analise por mínimos quadrados os dados experimentais que aparecem nas duas primeiras colunas na Tabela a1-6 e que aparecem no gráfico da Figura a1-6.

As colunas 3, 4 e 5 da tabela contêm os valores calculados para x_i^2, y_i^2 e $x_i y_i$; suas somas aparecem na última linha de cada coluna. Observe que o número de dígitos considerados nos valores calculados deve ser o *máximo permitido pela calculadora ou computador, e o arredondamento não deverá ser realizado até que o cálculo esteja concluído.*

Substituímos na Equações a1-29, a1-30 e a1-31, para obter

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2/N = 6,90201 - (5,365)^2/5 = 1,14537$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \left(\sum y_i\right)^2/N = 36,3775 - (12,51)^2/5 = 5,07748$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i/N = 15,81992 - 5,365 \times 12,51/5 = 2,39669$$

A substituição destas quantidades nas Equações a1-32 e a1-33, resulta

$$m = 2,39669/1,14537 = 2,0925 = 2,09$$

$$b = \frac{12,51}{5} - 2,0925 \times \frac{5,365}{5} = 0,2567 = 0,26$$

Então, a equação para a reta obtida por mínimos quadrados é

$$y = 2,09x + 0,26$$

A substituição na Equação a1-34 fornece o desvio-padrão para os resíduos:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} = \sqrt{\frac{5,07748 - (2,0925)^2 \times 1,14537}{5-2}} = 0,144 = 0,14$$

e a substituição na Equação a1-35 fornece o desvio-padrão da inclinação:

$$s_m = s_r/\sqrt{S_{xx}} = 0,144/\sqrt{1,14537} = 0,13$$

O desvio-padrão do intercepto é obtido da Equação a1-36. Assim,

$$s_b = 0,144\sqrt{\frac{1}{5 - (5,365)^2/6,90201}} = 0,16$$

EXEMPLO a1-13

A curva de calibração calculada no Exemplo a1-12 foi usada para a determinação cromatográfica do isooctano em uma mistura de hidrocarbonetos. Foi obtida uma área de pico de 2,65. Calcule a porcentagem em mol de isooctano e o desvio-padrão para o resultado se a área foi **(a)** o resultado de uma única medida e **(b)** o resultado de quatro medidas.

Em ambos os casos, do Exemplo a1-12, $y = 2,09\,x + 0,26$, então:

$$x = \frac{y - 0,26}{2,09} = \frac{2,65 - 0,26}{2,09} = 1,14 \text{ mol \%}$$

(a) Substituindo na Equação a1-37, obtemos

$$s_c = \frac{0,14}{2,09}\sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51/5)^2}{(2,09)^2 \times 1,145}} = 0,074 \text{ mol \%}$$

(b) Para a média de quatro medidas,

$$s_c = \frac{0,14}{2,09}\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51/5)^2}{(2,09)^2 \times 1,145}} = 0,046 \text{ mol \%}$$

TABELA a1-6 Dados de Calibração para um Método Cromatográfico para a Determinação de Isooctano em uma Mistura de Hidrocarbonetos

Porcentagem em Mols, de Isooctano, x_i	Área do Pico, y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
5,365	12,51	6,90201	36,3775	15,81992

a1D QUESTÕES E PROBLEMAS

a1-1 Considere o seguinte conjunto de dados:

A	B	C	D
61,45	3,27	12,06	2,7
61,53	3,26	12,14	2,4
61,32	3,24		2,6
	3,24		2,9
	3,28		
	3,23		

Calcule: (a) a média para cada conjunto de dados, e decida quantos graus de liberdade estão associados ao cálculo de $\bar{x}$; (b) o desvio-padrão absoluto de cada conjunto e decida quantos graus de liberdade estão associados com s; (c) o erro-padrão da média de cada conjunto; (d) o coeficiente de variação de cada ponto da média.

a1-2 O valor aceito para a quantidade que resultou em cada dos conjuntos de dados no problema a1-1 é: A 61,71, B 3,28, C 12,23, D 2,75. Calcule: (a) o erro absoluto para a média de cada conjunto; (b) o erro percentual relativo para cada média.

a1-3 Um método particular para a análise de cobre fornece resultados que são sistematicamente menores em 0,5 mg. Qual será o erro percentual relativo devido a esta fonte se o peso do cobre em uma amostra for:

(a) 25 mg? (b) 100 mg? (c) 250 mg? (d) 500 mg?

a1-4 O método descrito no Problema a1-3 é usado para analisar um minério que contém cerca de 4,8% de cobre. Qual é o peso mínimo de amostra que deveria ser tomado se o erro relativo à perda dos 0,5 mg tiver que ser menor que:

(a) 0,1%? (b) 0,5%? (c) 0,8%? (d) 1,2%?

a1-5 Uma certa técnica instrumental tem um desvio-padrão de 1,0%. Quantas repetições das medidas serão necessárias se o erro-padrão da média for de 0,01%?

a1-6 Sabe-se que uma certa técnica fornece uma média de 0,500 e desvio-padrão de $1,84 \times 10^{-3}$. Sabe-se também que a estatística gaussiana pode ser aplicada. Quantas repetições de determinações são necessárias se o erro-padrão da média não deve exceder 0,100%?

a1-7 Uma perda constante de solubilidade de aproximadamente 1,8 mg está associada a um método particular para a determinação de cromo em amostras geológicas. Uma amostra contendo cerca de 18% de Cr foi analisada por este método. Preveja o erro relativo (em partes por mil) nos resultados devido a este erro sistemático se a amostra tomada para análise pesava 0,400 g.

a1-8 Os dados abaixo são de um estudo contínuo de íon cálcio em plasma sangüíneo de vários indivíduos.

Paciente	Teor Médio de Cálcio	Número de Observações	Resultados Individuais a Partir dos Valores Médios
1	3,16	5	0,14; 0,09; 0,06; 0,00; 0,11
2	4,08	4	0,07; 0,12; 0,10; 0,01
3	3,75	5	0,13; 0,05; 0,08; 0,14; 0,07
4	3,49	3	0,10; 0,13; 0,07
5	3,32	6	0,07; 0,10; 0,11; 0,03; 0,14; 0,05

(a) Calcule s para cada conjunto de valores.

(b) Agrupe os dados e calcule s do agrupamento para o método analítico.

a1-9 Um método para a determinação de teor de chumbo particulado em amostras de ar está baseado em passar uma quantidade medida de ar através de um filtro e efetuar as análises sobre círculos cortados do filtro. Calcule os valores individuais para s bem como para o valor s do agrupamento para os seguintes dados.

Amostra	μg de Pb/m³ de ar
1	1,5; 1,2; 1,3
2	2,0; 2,3; 2,3; 2,2
3	1,8; 1,7; 1,4; 1,6
4	1,6; 1,3; 1,2; 1,5; 1,6

a1-10 Estime o desvio-padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos cálculos a seguir. Arredonde cada resultado de forma que contenha somente algarismos significativos. Os números entre parênteses são os desvios-padrão absolutos.

(a) $y = 6,75(\pm 0,03) + 0,843(\pm 0,001) - 7,021(\pm 0,001) = 0,572$

(b) $y = 67,1(\pm 0,3) \times 1,3(\pm 0,02) \times 10^{-17} = 6,9113 \times 10^{-16}$

(c) $y = 243(\pm 1) \times \dfrac{760(\pm 2)}{1,006(\pm 0,006)} = 183578,5$

(d) $y = \dfrac{143(\pm 6) - 64(\pm 3)}{1.249(\pm 1) + 77(\pm 8)} = 5,9578 \times 10^{-2}$

(e) $y = \dfrac{1,97(\pm 0,01)}{243(\pm 3)} = 8,106996 \times 10^{-3}$

a1-11 Estime o desvio-padrão absoluto e o coeficiente de variação para os resultados dos cálculos a seguir. Arredonde cada resultado para incluir somente algarismo significativos. Os números entre parênteses são os desvios-padrão absolutos.

(a) $y = -1,02(\pm 0,02) \times 10^{-7} - 3,54(\pm 0,2) \times 10^{-8} = -1,374 \times 10^{-7}$

(b) $y = 100,20(\pm 0,08) - 99,62(\pm 0,06) + 0,200(\pm 0,004) = 0,780$

(c) $y = 0,0010(\pm 0,0005) \times 18,10(\pm 0,02) \times 200(\pm 1) = 3,62$

(d) $y = [33,33(\pm 0,03)]^3 = 37025,927$

(e) $y = \dfrac{1,73(\pm 0,03) \times 10^{-14}}{1,63(\pm 0,04) \times 10^{-16}} = 106,1349693$

a1-12 Baseado em uma extensiva experiência anterior, é sabido que o desvio-padrão para um método analítico usado para determinar o teor de ouro em água do mar é 0,025 ppb. Calcule os limites de confiança para 99%, para uma análise usando este método, baseado em:

(a) uma medida.

(b) três medidas.

(c) cinco medidas.

a1-13 Um método bem-estabelecido de análise para hidrocarbonetos clorados em amostras de ar tem um desvio-padrão de 0,030 ppm.

(a) Calcule o limite de confiança em 95% para a média de quatro medidas obtidas por este método.

(b) Quantas medidas deveriam ser feitas se o limite de confiança de 95% fosse de ± 0,017?

a1-14 Baseado em extenso conhecimento anterior, o desvio-padrão igual a 0,80 ppm foi encontrado usando um método de análise de teor de monóxido de carbono na exaustão de gases automotivos.

(a) Estime o limite de confiança de 90% para uma análise em triplicata.

(b) Quantas medidas seriam necessárias para que o limite de confiança de 90% fosse de 0,50 ppm?

a1-15 A porcentagem certificada de níquel em uma amostra-referência de aço fornecida pelo NIST (National Institute of Standards and Technology) é de 1,12% e o desvio-padrão associado a este número é de 0,03%. Um novo método espectroscópico para a determinação de níquel resultou nas seguintes porcentagens: 1,10, 1,08, 1,09, 1,12, 1,09. Há uma indicação de tendência no método a um nível de 95%?

a1-16 Um método de titulação para a determinação de cálcio em pedra calcária foi testado pela análise de uma pedra calcária fornecida pelo NIST contendo 30,15% de CaO. O resultado médio de quatro análises foi de 30,26% de CaO, com um desvio-padrão de 0,085%. Agrupando-se estes dados de várias análises, foi estabelecido que $s \rightarrow \sigma = 0,094\%$ de CaO.

(a) Os dados indicam a presença de um erro determinado em um nível de confiança de 95%?

(b) Se o valor de agrupamento para σ não estivesse disponível, os dados indicariam a presença de um erro determinado em um nível de confiança de 95%?

a1-17 Para testar a qualidade do trabalho de um laboratório comercial, foram solicitadas análises duplicadas de uma amostra de ácido benzóico purificado (68,8% de C, 4,953% de H). Foi assumido que o desvio-padrão relativo do método é $s_r \rightarrow \sigma_r = 4$ ppm para carbono e 6 ppm para hidrogênio. As médias dos resultados são de 68,5% de C e 4,882% de H. Para um nível de confiança de 95%, há uma indicação de erro determinado em algumas das análises?

a1-18 Foi determinado o diâmetro de uma esfera como sendo de 2,15 cm, e o desvio-padrão associado com a média é 0,02 cm. Qual é a melhor estimativa do volume da esfera e qual é o desvio-padrão associado com o volume?

a1-19 Pode-se obter leituras em um dado pHmetro com um desvio-padrão de ±0,01 unidades de pH no intervalo de 2 a 12. Calcule o desvio-padrão de $[H_3O^+]$ em cada extremidade deste intervalo.

a1-20 Uma solução foi preparada pesando 5,0000 g do composto X em um frasco volumétrico de 100 mL. A balança pode ser usada com uma precisão de 0,2 mg, considerada como desvio-padrão, e o frasco volumétrico pode ser preenchido com uma precisão de 0,15 mL também considerada como desvio-padrão. Qual é o desvio-padrão estimado da concentração em g/mL?

a1-21 Estime o desvio-padrão absoluto no resultado calculado das seguintes operações (os números entre parênteses são os desvios-padrão absolutos para os números); forneça os resultados com o número apropriado de algarismos significativos.

(a) $x = \log 878(\pm 4) = 2,94349$

(b) $x = \log 0,4957(\pm 0,0004) = -0,30478$

(c) p = antilogaritmo $3,64(\pm 0,01) = 4365,16$

(d) p = antilogaritmo $-7,191(\pm 0,002) = 6,44169 \times 10^{-8}$

a1-22 A concentração de íon sulfato em água natural pode ser determinada medindo-se a turbidez que resulta quando um excesso de $BaCl_2$ é adicionado a uma quantidade determinada de amostra. Um turbidímetro, o instrumento usado para esta análise, foi calibrado com uma série de soluções-padrão de Na_2SO_4. Os dados que seguem foram obtidos na calibração:

mg de SO_4^{2-}/L, c_x	Leitura do turbidímetro, R
0,00	0,06
5,00	1,48
10,00	2,28
15,0	3,98
20,0	4,61

Assuma que existe uma relação linear entre a leitura do instrumento e a concentração.

(a) Represente em gráfico os dados e desenhe a reta, escolhida a olho, que passa através dos pontos .

(b) Determine os parâmetros de uma equação de mínimos quadrados para a relação entre as variáveis.

(c) Compare a reta calculada em (b) com a obtida em (a).

(d) Calcule o desvio-padrão para a inclinação e o intercepto da reta obtida por mínimos quadrados.

(e) Calcule a concentração de sulfato em uma amostra que forneceu uma leitura no turbidímetro igual a 3,67. Calcule o desvio-padrão absoluto do resultado e o coeficiente de variação.

(f) Repita os cálculos em (e) assumindo que 3,67 foi a média de seis leituras do turbidímetro.

a1-23 Os dados que seguem foram obtidos na calibração de cálcio com eletrodos íon-seletivos para a determinação do pCa. Suponha que haja uma relação linear entre o potencial E e o pCa.

pCa	E, mV
5,00	−53,8
4,00	−27,7
3,00	+2,7
2,00	+31,9
1,00	+65,1

(a) Represente em um gráfico os dados e desenhe a reta, escolhida a olho, que passa por estes pontos.

(b) Calcule os parâmetros de uma expressão por mínimos quadrados para a melhor reta que passa pelos pontos. Represente essa reta graficamente.

(c) Calcule o desvio-padrão para a inclinação e o intercepto da reta obtida por mínimos quadrados.

(d) Calcule o pCa de uma solução de soro na qual o potencial de eletrodo foi de 20,3 mV. Calcule os desvios-padrão relativo e absoluto para o pCa se o resultado fosse o de uma única medida de voltagem.

(e) Calcule os desvios-padrão relativo e absoluto para o pCa se o resultado em milivolt em (d) fosse a média de duas repetições da medida. Repita o cálculo baseado na média de oito medidas.

(f) Calcule a concentração molar de íon cálcio para a amostra descrita em (d).

(g) Calcule os desvios-padrão absoluto e relativo na concentração de cálcio se a medida fosse realizada como descrito em (e).

a1-24 Os dados seguintes são áreas relativas de picos para os cromatogramas das soluções-padrão de metil vinil cetona (MVK)

Concentração de MVK, mmol/mL	Área Relativa dos Picos
0,500	3,76
1,50	9,16
2,50	15,03
3,50	20,42
4,50	25,33
5,50	31,97

(a) Calcule os parâmetros de uma expressão de mínimos quadrados, supondo que as variáveis que aparecem tenham uma relação linear umas com as outras.

(b) Represente em um gráfico a reta obtida por mínimos quadrados bem como os pontos experimentais.

(c) Calcule o desvio-padrão da inclinação da reta e o seu intercepto.

(d) Duas amostras contendo MVK forneceram áreas relativas de picos de 6,3 e 27,5. Calcule a concentração de MVK em cada solução.

(e) Assuma que os resultados em (d) representam uma única medida bem como a média de quatro medidas. Calcule os respectivos desvios-padrão absoluto e relativo.

Apêndice

2

Coeficientes de Atividade

A relação entre *atividade* a_X de uma espécie e sua concentração molar [X] é dada pela expressão

$$a_X = \gamma_X[X] \qquad \text{(a2-1)}$$

onde γ_X é uma quantidade adimensional chamada de *coeficiente de atividade*. O coeficiente de atividade, e portanto a atividade de X, varia com a *força iônica* de uma solução de modo tal que o uso de a_X em vez de [X] no cálculo de um potencial de eletrodo, ou em outros cálculos de equilíbrio, permite que se obtenha um valor numérico independente da força iônica. Lembrando que a força iônica μ é definida pela equação

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1Z_1^2 + c_2Z_2^2 + c_3Z_3^3 + \cdots) \qquad \text{(a2-2)}$$

onde $c_1, c_2, c_3, \ldots$ representa a concentração molar dos vários íons em solução e $Z_1, Z_2, Z_3, \ldots$ são suas respectivas cargas. Observe que, no cálculo da força iônica, é necessário levar em conta *todas* as espécies iônicas em uma solução, não apenas as reativas.

EXEMPLO a2-1

Calcule a força iônica de uma solução constituída de $NaNO_3$ 0,0100 M e $Mg(NO_3)_2$ 0,0200 M.

Aqui, podemos desprezar a contribuição do H^+ e do OH^- para a força iônica, já que suas concentrações são muito pequenas quando comparadas com as dos dois sais. As molaridades de Na^+, NO_3^- e Mg^{2+} são 0,0100, 0,0500 e 0,0200, respectivamente. Então

$$c_{Na^+} \times (1)^2 = 0,0100 \times 1 = 0,0100$$
$$c_{NO_3^-} \times (1)^2 = 0,0500 \times 1 = 0,0500$$
$$c_{Mg^{2+}} \times (2)^2 = 0,0200 \times 2^2 = \underline{0,0800}$$
$$\text{Total} = 0,1400$$
$$\mu = \tfrac{1}{2} \times 0,1400 = 0,0700$$

a2A PROPRIEDADES DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Os coeficientes de atividade têm as seguintes propriedades:

1. O coeficiente de atividade de uma espécie pode ser encarado como uma medida da efetividade com a qual as espécies influenciam o equilíbrio no qual participam. Em soluções muito diluídas, nas quais a força iônica é mínima, os íons se encontram suficientemente afastados de forma que o comportamento de um não influencia o do outro. Aqui, a influência efetiva de um íon comum sobre a posição do equilíbrio torna-se dependente somente de sua concentração molar e independente de outros íons. Sob estas circunstâncias, o coeficiente de atividade torna-se igual à unidade e, assim, [X] e a na Equação a2-1 são idênticos. À medida que a força iônica aumenta, o comportamento de um íon começa a ser influenciado pelos íons vizinhos. O resultado é uma diminuição da influência efetiva do íon para alterar a posição do equilíbrio químico. Seu coeficiente de atividade torna-se me-

nor que a unidade. Podemos resumir esse comportamento em termos da Equação a2-1. Em casos de força iônica moderada, $\gamma_X < 1$; à medida que a solução se aproxima de uma diluição infinita ($\mu \rightarrow 0$), $\gamma_X \rightarrow 1$ e então $a_X \rightarrow [X]$.

Em casos de força iônica alta, os coeficientes de atividade para algumas espécies cresce e podem tornar-se maior que a unidade. O comportamento de tais soluções é difícil de interpretar; restringiremos nossa discussão a regiões de forças iônicas moderadas ou baixas (isto é, onde $\mu < 0{,}1$). A variação de coeficientes de atividade típicos em função da força iônica é mostrada na Figura a2-1.

2. Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade para uma dada espécie é independente da natureza específica do eletrólito e depende somente da força iônica.
3. Para uma dada força iônica, o coeficiente de atividade de um íon se afasta da unidade à medida que a carga da espécie aumenta. Esse efeito está mostrado também na Figura a2-1. O coeficiente de atividade de uma molécula não-carregada é aproximadamente igual a um, independente da força iônica.
4. Os coeficientes de atividade para íons de mesma carga são aproximadamente os mesmos a uma dada força iônica. As pequenas variações que existem podem estar relacionadas com o diâmetro efetivo dos íons hidratados.
5. O produto do coeficiente de atividade pela concentração molar de um dado íon descreve seu comportamento efetivo em todos os equilíbrios no qual participa.

a2B CÁLCULO EXPERIMENTAL DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Embora os coeficientes de atividade para íons possam ser calculados a partir de considerações teóricas, sua medida experimental é, infelizmente, impossível. Em vez disso, somente um coeficiente de atividade médio pode ser derivado para as espécies carregadas positiva e negativamente.

Para o eletrólito A_mB_n, o coeficiente de atividade médio $\gamma_\pm$ é definido pela equação

$$\gamma_\pm = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

O coeficiente de atividade médio pode ser medido de vários modos, mas é impossível obter, a partir dele, coeficientes de atividade individuais γ_A e γ_B. Por exemplo, se A_mB_n é um precipitado, podemos escrever

$$K_{sp} = [A]^m[B]^n \gamma_A^m \gamma_B^n$$
$$= [A]^m[B]^n \gamma_\pm^{(m+n)}$$

Medindo-se a solubilidade de A_mB_n em uma solução na qual a concentração do eletrólito se aproxima de zero (isto é, onde γ_A e $\gamma_B \rightarrow 1$), podemos obter K_{sp}. Uma segunda medida da solubilidade em uma solução na qual a força iônica fosse igual a μ_1 poderia fornecer os valores de [A] e de [B]. Esses dados permitiriam o cálculo de $\gamma_A^m \gamma_B^n = \gamma_\pm^{(m+n)}$ para a força iônica μ_1. Entretanto, é importante entender que não há dados experimentais suficientes para permitir o cálculo das grandezas *individuais* γ_A e γ_B e parece que nenhum dado experimental adicional permitiria o cálculo dessas grandezas. Essa situação é geral; a determinação experimental dos coeficientes de atividade individuais parece ser impossível.

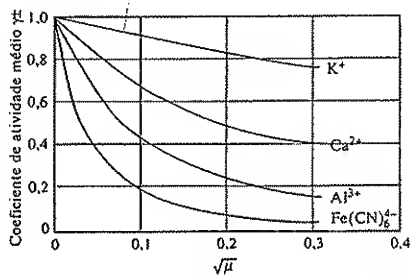


Figura a2-1 Efeito da força iônica sobre os coeficientes de atividade.

a2C A EQUAÇÃO DE DEBYE-HÜCKEL

Em 1923, P. Debye e E. Hückel obtiveram a seguinte expressão teórica, que permite o cálculo dos coeficientes de atividade de íons:[1]

$$-\log \gamma_A = \frac{0{,}509 Z_A^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3{,}28\,\alpha_A \sqrt{\mu}} \qquad \text{(a2-3)}$$

onde

γ_A = coeficiente de atividade da espécie A
Z_A = carga da espécie A
μ = força iônica da solução
α_A = diâmetro efetivo do íon hidratado em angstrons

As constantes 0,509 e 3,28 são aplicáveis para soluções a 25°C; outros valores devem ser usados em diferentes temperaturas.

Infelizmente, há um incerteza considerável na magnitude de α_A na Equação a2-3. Seu valor parece ser aproximadamente igual a 3 Å para a maioria dos íons monovalentes, de forma que, para essas espécies, o denominador da equação de Debye-Hückel reduz-se praticamente a $(1 + \sqrt{\mu})$. Para íons com cargas maiores, α_A pode ser maior que 10 Å. Deve ser observado que o segundo termo do denominador torna-se pequeno com relação ao primeiro quando a força iônica é menor que 0,01; sob estas circunstâncias, as incertezas em α_A são insignificantes para o cálculo dos coeficientes de atividade.

Kielland[2] calculou os valores de α_A para vários íons a partir de uma variedade de dados experimentais. Seus "melhores valores" para os diâmetros efetivos estão dados na Tabela a2-1. Também são apresentados os coeficientes de atividade calculados pela Equação a2-3 usando esses valores para esse parâmetro de tamanho.

Para forças iônicas de até cerca de 0,01, os coeficientes de atividade obtidos com a equação de Debye-Hückel levam a resultados de cálculos de equilíbrio que se aproximam de valores obtidos experimentalmente; mesmo em forças iônicas de 0,1, geralmente não são encontradas grandes discrepâncias. Para o caso de forças iônicas mais altas, entretanto, a equação falha, e os dados obtidos experimentalmente para o coeficiente de atividade médio devem ser usados. Infelizmente, muitos cálculos eletroquímicos envolvem soluções de força iônica grande para as quais não se encontram disponíveis os dados de coeficiente de atividade experimentais. As concentrações devem então ser usadas em vez das atividades; espera-se, nesse caso incertezas que variam de um poucas partes porcento relativos até uma ordem de magnitude.

[1] P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, **1923**, *24*, 185.

[2] J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675.

TABELA a2-1 Coeficientes de Atividade para Íons a 25°C[a]

		Coeficientes de Atividade para a Força Iônica Indicada				
Íon	**α_A, nm**	**0,001**	**0,005**	**0,01**	**0,05**	**0,1**
H_3O^+	0,9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li^+, $C_6H_5COO^-$	0,6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	0,4–0,45	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH^-, F^-, SNC^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-	0,35	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$	0,3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	0,25	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,8	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ftalato^{2-}	0,6	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	0,5	0,868	0,744	0,67	0,46	0,38
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	0,45	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,40	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	0,9	0,738	0,54	0,44	0,24	0,18
PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$	0,4	0,725	0,50	0,40	0,16	0,095
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1,1	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	0,5	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

[a] Extraído de J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1675. Cortesia da American Chemical Society.

Apêndice

3

Alguns Potenciais-Padrão e Potenciais Formais de Eletrodo

Semi-reação	E^0, V[a]	Potencial Formal, V[b]
Alumínio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1,662	
Antimônio		
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+0,581	
Arsênio		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0,559	0,577 em HCl 1 M, $HClO_4$ 1 M
Bário		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2,906	
Bismuto		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+0,320	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+0,16	
Bromo		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$	+1,065	1,05 em HCl 4 M
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$	+1,087[c]	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	+1,52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1,44	
Cádmio		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0,403	
Cálcio		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2,866	
Carbono		
$C_6H_4O_2$(quinona) $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0,699	0,696 em HCl 1 M, $HClO_4$ 1 M, H_2SO_4 1 M
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0,49	
Cério		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+1,70 em $HClO_4$ 1 M; +1,61 em HNO_3 1 M; +1,44 em H_2SO_4 1 M
Chumbo		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0,126	−0,14 em $HClO_4$ 1 M; −0,29 em H_2SO_4 1 M
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	−0,350	

Semi-reação	E^0, V[a]	Potencial Formal, V[b]
Cloro		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	+1,63	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	+1,47	
Cobalto		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0,277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,808	
Cobre		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,337	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,153	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,521	
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+0,86	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	−0,185	
Cromo		
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,408	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0,744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	
Enxofre		
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,141	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	+0,450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01	
Estanho		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0,136	−0,16 em $HClO_4$ 1 M
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,154	0,14 em HCl 1 M
Ferro		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0,440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	0,700 em HCl 1 M; 0,732 em $HClO_4$ 1 M; 0,68 H_2SO_4 1 M
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	0,71 em HCl 1 M; 0,72 em $HClO_4$ 1 M, H_2SO_4 1 M
Flúor		
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	+3,06	
Hidrogênio		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000	−0,005 em HCl 1 M, $HClO_4$ 1 M
Iodo		
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,5355	
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,615[c]	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0,536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 2Cl^-$	+1,056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	+1,196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O$	+1,178[c]	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+1,24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1,601	
Lítio		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3,045	
Magnésio		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2,363	
Manganês		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1,180	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1,51 em H_2SO_4 7,5 M
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+1,695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,564	

Semi-reação	E^0, V[a]	Potencial Formal, V[b]
Mercúrio		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,788	0,274 em HCl 1 M; 0,776 em $HClO_4$ 1 M; 0,674 em H_2SO_4 1 M
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,920	0,907 em $HClO_4$ 1 M
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0,854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268	0,244 em KCl saturado; 0,282 em KCl 1 M; 0,334 em KCl 0,1 M
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0,615	
Níquel		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	–0,250	
Nitrogênio		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	–0,23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+1,00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94	0,92 em HNO_3 1 M
Oxigênio		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+0,88	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2,07	
Paládio		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0,987	
Platina		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+0,73	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,68	
Potássio		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	–2,925	
Prata		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799	0,228 em HCl 1 M; 0,792 em $HClO_4$ 1 M; 0,77 em H_2SO_4 1 M
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+0,073	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0,222	0,228 em KCl 1 M
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	–0,31	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	+0,446	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	–0,151	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0,017	
Selênio		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+0,740	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + 3H_2O$	+1,15	
Sódio		
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	–2,714	
Tálio		
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	–0,336	–0,551 em HCl 1 M; –0,33 em $HClO_4$ 1 M, H_2SO_4 1 M
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1,25	0,77 em HCl 1 M
Titânio		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	–0,369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0,099	0,04 em H_2SO_4 1 M
Urânio		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0,334	
Vanádio		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	–0,256	0,21 em $HClO_4$ 1 M
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0,359	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00	1,02 em HCl 1 M; $HClO_4$ 1 M
Zinco		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	–0,763	

[a] G. Milazzo, S. Caroli and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*. London: Wiley, 1978.
[b] E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*. New York: Freeman, 1972.
[c] Esses potenciais são teóricos porque correspondem a soluções de Br_2 ou I_2 1 M. As solubilidades desses dois componentes em 25°C são 0,18 M e 0,0020 M, respectivamente. Em soluções saturadas contendo um excesso de $Br_2(l)$ ou $I_2(s)$, deveriam ser usados os potenciais-padrão para a semi-reação $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ ou $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$. No caso de concentrações de Br_2 e I_2 menores que as de saturação, devem ser usados esses potenciais de eletrodo teóricos.

Apêndice

4

Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções-Padrão de Alguns Elementos Comuns[a]

Elemento	Composto	Massa Molecular	Solvente[b]	Notas
Alumínio	Al metálico	26,98	HCl dil. quente	a
Antimônio	$KSbOC_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$	333,93	H_2O	c
Arsênio	As_2O_3	197,84	HCl dil.	i, b, d
Bário	$BaCO_3$	197,35	HCl dil.	
Bismuto	Bi_2O_3	465,96	HNO_3	
Boro	H_3BO_3	61,83	H_2O	d, e
Bromo	KBr	119,01	H_2O	a
Cádmio	CdO	128,40	HNO_3	
Cálcio	$CaCO_3$	100,09	HCl dil.	i
Cério	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,23	H_2SO_4	
Chumbo	$Pb(NO_3)_2$	331,20	H_2O	a
Cobalto	Co metálico	58,93	HNO_3	a
Cobre	Cu metálico	63,55	HNO_3 dil.	a
Crômio	$K_2Cr_2O_7$	294,19	H_2O	i, d
Enxofre	K_2SO_4	174,27	H_2O	
Estanho	Sn metálico	118,69	HCl	
Estrôncio	$SrCO_3$	147,63	HCl	a
Ferro	Fe metálico	55,85	HCl, quente	a
Flúor	NaF	41,99	H_2O	b
Fósforo	KH_2PO_4	136,09	H_2O	
Iodo	KIO_3	214,00	H_2O	i
Lantânio	La_2O_3	325,82	HCl, quente	f
Lítio	Li_2CO_3	73,89	HCl	a
Magnésio	MgO	40,31	HCl	
Manganês	$MnSO_4 \cdot H_2O$	169,01	H_2O	g
Mercúrio	$HgCl_2$	271,50	H_2O	b
Molibdênio	MoO_3	143,94	NaOH 1 M	

Elemento	Composto	Massa Molecular	Solvente	Notas
Níquel	Ni metálico	58,70	HNO_3, quente	a
Potássio	KCl	74,56	H_2O	a
	$KHC_8H_4O_4$	204,23	H_2O	i, d
	$K_2Cr_2O_7$	294,19	H_2O	i, d
Prata	$AgNO_3$	169,87	H_2O	a
Silício	Si metálico	28,09	NaOH conc.	
	SiO_2	60,08	HF	j
Sódio	NaCl	58,44	H_2O	i
	$Na_2C_2O_4$	134,00	H_2O	i, d
Titânio	Ti metálico	47,90	H_2SO_4, 1:1	a
Tungstênio	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	329,86	H_2O	h
Urânio	U_3O_8	842,09	HNO_3	d
Vanádio	V_2O_5	181,88	HCl, quente	
Zinco	ZnO	81,37	HCl	a

[a] Os dados nesta tabela foram extraídos de uma lista mais completa compiladas por B. W. Smith and M. L. Parsons, *J. Chem. Educ.*, 1973, *50*, 679. A menos que seja especificado, os compostos devem ser secos a 110°C até massa constante.
[b] A menos que seja especificado, os ácidos são concentrados e de grau analítico.
[c] Aproxima-se da qualidade de um padrão primário.
[d] Altamente tóxico.
[e] Perde $^1/_2$ H_2O a 110°C. Após secagem, massa molecular = 324,92. O composto seco deve ser pesado rapidamente depois de retirado do dessecador.
[f] Disponível como padrão primário do NIST (National Institute of Standards and Technology).
[g] H_3BO_3 deve ser pesado diretamente do frasco, pois perde 1 H_2O em 100°C; é difícil mantê-lo com peso constante.
[h] Absorve CO_2 e H_2O. Deve ser calcinado imediatamente antes do uso.
[i] Pode ser seco em 110°C sem perda de água.
[j] Perde ambas as águas em 110°C, massa molecular = 293,82. Manter no dessecador após secagem.
[k] Padrão primário.
[l] HF é altamente tóxico e dissolve vidros.

Apêndice

5

Acrônimos e Abreviações em Química Analítica

São apresentadas aqui três colunas, sendo que, na primeira encontra-se o acrônimo em inglês, na segunda o nome em inglês e na terceira, o nome correspondente em português. Ao fazer a tradução dos termos científicos, deparamo-nos com dificuldades, uma vez que não há um dicionário científico que envolva todos os termos que aparecem neste texto, principalmente porque há muitas técnicas que são recentes, sem registros em livros científicos em português. Há uma certa concordância, entre os usuários de várias técnicas aqui tratadas, em traduzir o nome da respectiva técnica para o português, porém mantendo o acrônimo em inglês, como é o caso, por exemplo, dos métodos térmicos apresentados no Capítulo 31.

Algumas técnicas aparecem com o sinal /, indicando que são acopladas duas técnicas diferentes para o estudo em questão. Devido ao fato de alguns pesquisadores decidirem utilizar o acrônimo em português e outros em inglês, no caso destas técnicas acopladas, surgem situações interessantes. Por exemplo, LC/MS, o acrônimo em inglês para Cromatografia Líquida/Espectrometria de Massa, em português toma a seguinte forma: CL/MS; ou seja, metade do acrônimo está em português (CL), metade em inglês (MS).

Neste texto, para evitar essas situações, optamos por deixar todos os acrômimos em inglês.

No Capítulo 4, que trata sobre Eletrônica Digital e Microcomputadores, os nomes foram traduzidos, mas na maior parte dos casos, utiliza-se de fato os acrônimos em inglês, que tornou-se a linguagem oficial da computação, seja para *software*, seja para *hardware*.

Após a lista principal, apresentamos uma lista, em duas colunas, referente a associações e órgãos que são importantes para o trabalho e a pesquisa na área da Química, nos Estados Unidos, onde o texto original foi publicado, e aqui no Brasil.

Acrônimo	Nome em Inglês	Nome em Português
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Espectroscopia de Absorção Atômica
ADC	Analog-to-Digital Converter	Conversor Analógico-Digital
AED	Atomic Emission Detector	Detector de Emissão Atômica
AES	Atomic Emission Spectroscopy	Espectroscopia de Emissão Atômica
AES	Auger Electron Spectroscopy	Espectroscopia Eletrônica Auger
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopia de Força Atômica
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy	Espectroscopia de Fluorescência Atômica
amu	Atomic Mass Unit	Unidade de Massa Atômica
AOTF	Acousto-Optic Tunable Filter	Filtro Óptico-Acústico Sintonizável
ASCII	American Standard Code for Information Interchange (computers)	Código Padrão Americano para Intercâmbio de Informações (entre computadores)

Acrônimo	Nome em Inglês	Nome em Português
ASV	Anodic Stripping Voltammetry	Voltametria de Redissolução Anódica
ATR	Attenuated Total Reflectance	Reflexão Total Atenuada
BCD	Binary-Coded Decimal	Decimal Codificado em Binário
BJT	Bipolar Junction Transistor	Transistores de Junção Bipolar
BUN	Blood Urea Nitrogen	Nitrogênio de Uréia no Sangue
CARS	Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy	Espectroscopia Raman Coerente Anti-Stokes
CCD	Charge-Coupled Device	Dispositivo de Carga Acoplada
CE	Capillary Electrophoresis	Eletroforese Capilar
CFM	Chemical Force Microscopy	Microscopia de Força Química
CGE	Capillary Gel Electrophoresis	Eletroforese Capilar em Gel
CHC	Chlorinated HydroCarbons	Hidrocarbonetos Clorados
CI	Chemical Ionization source	Fonte de Ionização Química
CID	Charge-Injection Device	Dispositivo de Injeção de Carga
CIEF	Capillary IsoElectric Focusing eléctrophoresis	Eletroforese Capilar através de Focalização Isoelétrica
CITP	Capillary IsoTachoPhoresis	Isotacoforese Capilar
CL	ChemiLuminescence	Quimiluminescência
CL	Confidence Level	Nível de Confiança
CL	Confidence Limit	Limite de Confiança
CMC	Critical Micelle Concentration	Concentração Micelar Crítica
CMRR	Common Mode Rejection Ratio	Razão de Rejeição do Modo Comum
CPU	Central Processing Unit	Unidade Central de Processamento
CRT	Cathode Ray Tube	Tubo de Raios Catódicos
CSP	Chiral Stationary Phase partition chromatography	Cromatografia por Partição em Fase Estacionária Quiral
CT	Computerized Tomography	Tomografia Computadorizada
CTD	Charge Transfer Detector	Detector de Transferência de Carga
CV	Cyclic Voltammetry	Voltametria Cíclica
CVD	Chemical Vapor Deposition	Deposição de Vapor Químico
CW	Continuous Wave (laser)	Onda Contínua (*laser*)
CZE	Capillary Zone Electrophoresis	Eletroforese Capilar de Zona
DAC	Digital-to-Analog Converter	Conversor Digital-Analógico
DBR	Distributed Bragg Reflector	Refletor Distribuído de Bragg
DCP	Direct Current Plasma	Plasma de Corrente Contínua
DCPMS	Direct Current Plasma Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa por Plasma de Corrente Contínua
DCU	Decade Counting Unit	Unidade de Contagem de Década
DMCS	DiMethylChloroSilane	Dimetilcloro-silano
DME	Dropping Mercury Electrode	Eletrodo Gotejante de Mercúrio
DMM	Digital MultiMeter	Multímetro Digital
DNA	DeoxyriboNucleic Acid	Ácido Desoxirribonucleico
DPV	Differential Pulse Voltammetry	Voltametria de Pulso Diferencial
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy	Espectrometria de Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimetria Diferencial Exploratória
DTA	Differential Thermal Analysis	Análise Térmica Diferencial
DVM	Digital VoltMeter	Voltímetro Digital
EAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry	Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica
EAROM	Electrically Alternable Read Only Memory	Memórias ROM Eletricamente Alteráveis

Acrônimo	Nome em Inglês	Nome em Português
EC	ElectroChromatography	Eletrocromatografia
ECD	Electron Capture Detector	Detector de Captura de Elétrons
EDL	Electrodeless Discharge Lamp	Lâmpada de Descarga sem Eletrodos
EDTA	EthyleneDiamineTetraacetic Acid	Ácido Etileno-Diamino-Tetraacético
EDXFS	Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X Dispersivo de Energia
EI	Electron Impact	Impacto de Elétrons
EI/MS	Electron Impact/Mass Spectrometry	Impacto de Elétrons/Espectrometria de Massa
ELSD	Evaporative Ligth Scattering Detector	Detector Evaporativo de Espalhamento de Luz
EMI	ElectroMagnetic Induction	Indução Eletromagnética
EMR	ElectroMagnetic Radiation	Radiação Eletromagnética
EOF	ElectroOsmotic Flow	Fluxo Eletroosmótico
EPROM	Electronically Programmable Read Only Memory	Memória Somente de Leitura Reprogramável Eletronicamente
ESA	Electrostatic Analyzer	Analisador Eletrostático
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (igual a XPS)
ESI	ElectroSpray Ionization mass spectrometry	Espectrometria de Massa por Ionização através de Eletronebulização
ESR	Electron Spin Resonance Spectroscopy	Espectroscopia de Ressonância Eletrônica
ETAFS	ElectroThermal Atomic Fluorescence Spectroscopy	Espectroscopia de Fluorescência Atômica Eletrotérmica
ETV	ElectroThermal Vaporization	Vaporização Eletrotérmica
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy	Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama
FAB	Fast Atom Bombardment (MS)	Bombardeio com Átomos Rápidos (Espectrometria de Massa)
FD	Field Desorption	Dessorção por Campo
FDJ	Free Diffusion Junction	Junção de Difusão Livre
FES	Flame Emission Spectroscopy	Espectroscopia de Emissão em Chama
FET	Field Effect Transistor	Transistor de Efeito de Campo
FFP	Fiberoptic Fabry-Perot interferometer	Interferômetro de Fibra Ótica de Fabry-Pérot
FI	Field Ionization (MS)	Ionização por Campo (Espectrometria de Massa)
FIA	Flow Injection Analysis	Análise por Injeção em Fluxo
FID	Flame Ionization Detector	Detector de Ionização de Chama
FID	Free Induction Decay	Decaimento Livre por Indução
FL	Fluorescence	Fluorescência
FPD	Flame Photometric Detector	Detector Fotométrico de Chama
FSOT	Fused Silica Open Tubular column	Coluna Tubular Aberta de Sílica Fundida
FT	Fourier Transform	Transformada de Fourier
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FT/NMR	Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance	Ressonância Magnética Nuclear com Transformada de Fourier
FTIR-PAS	Fourier Transform Infrared PhotoAcoustic Spectroscopy	Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho com Transformada de Fourier
FTMS	Fourier Transform Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa com Transformada de Fourier
FTNMR	Fourier Transform Nuclear Magnetic	Ressonância Magnética Nuclear com Transformada de Resonance Fourier
GC	Gas Chromatography	Cromatografia Gasosa
GC/FTIR	Gas Chromatography/Fourier	Cromatografia Gasosa/Espectrometria no

Acrônimo	Nome em Inglês	Nome em Português
	Transform Infrared spectrometry	Infravermelho com Transformada de Fourier
GC/IR	Gas Chromatography/ Infrared spectroscopy	Cromatografia Gasosa/Espectroscopia no Infravermelho
GC/MS	Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa
GD	Glow Discharge	Descarga de Emissão
GDAAS	Glow Discharge Atomic Absorption Spectroscopy	Espectroscopia de Absorção Atômica por Descarga de Emissão
GDAES	Glow Discharge Atomic Emission Spectroscopy	Espectroscopia de Emissão Atômica por Descarga de Emissão
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa por Descarga Luinosa
GLC	Gas-Liquid Chromatography	Cromatografia Gás-Líquido
GSC	Gas-Solid Chromatography	Cromatografia Gás-Sólido
HCL	Hollow Cathode Lamp	Lâmpada de Cátodo Oco
HDME	Hanging Drop Mercury Electrode	Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate	Altura Equivalente a um Prato Teórico
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IC	Ion Chromatography	Cromatografia de Troca Iônica
ICP	Inductively Coupled Plasma	Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy	Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
ICPOES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy	Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado
IEC	Ion Exchange Chromatography	Cromatografia de Troca Iônica
IEF	Isoelectric Focusing	Focalização Isoelétrica
IMA	ImunoAssay	Imunoensaio
IR	InfraRed	Infravermelho
ISE	Ion Selective Electrode	Eletrodo Íon-Seletivo
ISFET	Ion-Selective Field Effect Transistor	Transistor de Efeito de Campo Íon-Seletivo
ITD	Ion Trap Detector	Detector de Captura de Íons
ITMS	Ion Trap Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa
LA	Laser Ablation	Ablação por *Laser*
LAN	Local Area Network	Rede Local
LASS	Laser Spark Spectrometry	Espectrometria de Centelha de *Laser*
LC	Liquid Chromatography	Cromatografia Líquida
LC/MS	Liquid Chromatography/Mass Spectrometry	Cromatografia Líquida/Espectrometria de Massa
LCD	Liquid Crystal Display	Display de Cristal Líquido
LCEC	Liquid Chromatography with Electrochemical Detection	Cromatografia Líquida com Detecção Eletroquímica
LD	Laser Desorption Source	Fonte de Dessorção por *Laser*
LED	Light Emitting Diode	Diodo Emissor de Luz
LIF	Laser-Induced Fluorescence	Fluorescência Induzida por *Laser*
LIFI	Laser-Induced Fluorescence Imaging	Imagem de Fluorescência Induzida por *Laser*
LIMS	Laboratory Information Management Systems	Sistema de Gerenciamento de Informação de Laboratório
LIMS/DM	Laboratory Information Management Systems/Data Management	Sistema de Gerenciamento de Informação de Laboratório/Gerenciamento de Dados
LIMS/SM	Laboratory Information Management Systems/Sample Management	Sistema de Gerenciamento de Informação de Laboratório/Gerenciamento de Amostras
LMMS	Laser Microprobe Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa com Microssonda de *Laser*
LOD	Limit Of Detection	Limite de detecção
LOGS	Laser OptoGalvanic Spectroscopy	Espectroscopia Ópto-galvânica com *Laser*
LOL	Limit Of Linearity	Limite de Linearidade
LOQ	Limit Of Quantitation	Limite de Quantificação
LSB	Least Significant Bit	Bit Menos Significativo
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization	Dessorção/Ionização com *Laser* Auxiliada por Matriz
MDMI	Monodispersive Dried Microparticulate Injector	Injetor Monodispersivo de Micropartículas Secas
MECC	Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography	Cromatografia Capilar Eletrocinética Micelar
MIP	Microwave Induced Plasma	Plasma Induzido por Microondas
MIPMS	Microwave Induced Plasma source, Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido por Microondas
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor	Transistor de Efeito de Campo de Semicondutor Metal-Óxido
MRI	Magnetic Resonance Imaging	Imagem de Ressonância Magnética
MS	Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa
MS/MS	Mass Spectrometry/ Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa/Espectrometria de Massa Espectrometria de Massa Seqüencial ou Hifenada
MSB	Most Significant Bit	Bit Mais Significativo
MSD	Mass Selective Detector (now called simply simply MS)	Detector de Massa Seletivo (agora chamado simplesmente MS)
NAA	Neutron Activation Analysis	Análise por Ativação por Nêutrons
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquid	Fase Líquida Não-Aquosa
NIR	Near InfraRed spectroscopy	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Ressonância Magnética Nuclear
OA	Operational Amplifier	Amplificador Operacional
ODS	OctoDecylSilane	Octodecilsilano
op amp	OPerational AMPlifier	Amplificador Operacional
OT	Open Tubular	Coluna Tubular Aberta
PAGE	PolyAcrylamide Gel Electrophoresis	Eletroforese em Gel de Poliacrilamida
PAH	Polynuclear Aromatic Hydrocarbons	Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares
PAS	Photo Acoustic Wave Sensor	Sensor Fotoacústico de Ondas
PAWS	Portable Acoustic Wave Sensor	Sensor Portátil Fotoacústico de Ondas
PC	Paper Chromatography	Cromatografia em Papel
PCE	PerChloroEthylene	Percloroetileno
PD	Plasma Desorption	Dessorção por Plasma
PDA	Photodiode Array	Arranjo de Fotodiodos
PID	PhotoIonization Detector	Detector de Fotoionização
PLOT	Porous Layer Open Tubular column	Coluna Tubular Aberta Revestida com Polímero Poroso
PM	PhotoMultiplier tube	Tubo Fotomultiplicador ou Válvula Fotomultiplicadora ou Fotomultiplicadora
PMT	PhotoMultiplier Tube	Tubo Fotomultiplicador ou Válvula fotomultiplicadora ou Fotomultiplicadora
PNA	PolyNuclear Aromatics	Aromáticos Polinucleares
ppm	Parts Per Million	Partes Por Milhão
PROM	Program Read Only Memory	Memória Programável Somente de Leitura
QCM	Quartz Crystal Microbalance	Microbalança de Cristal de Quartzo
R&D	Research & Development	Pesquisa e Desenvolvimento

Acrônimo	Nome em Inglês	Nome em Português
RAM	Random Access Memory	Memória de Acesso Aleatório (Escrita e Leitura)
RID	Refractive Index Detector	Detector de Índice de Refração
ROM	Read Only Memory	Memória Somente de Leitura
RPC	Reverse Phase Chromatography	Cromatografia em Fase Reversa
RRS	Resonance Raman Spectroscopy	Espectroscopia Raman Ressonante
RSD	Relative Standard Deviation	Desvio-Padrão Relativo
RTR	Real-Time Radiography	Radiografia em Tempo Real
SCD	Sulfur Chemiluminescence Detector	Detector de Quimiluminescência de Enxofre
SCE	Satured Calomel Electrode	Eletrodo de Calomelano Saturado
SCF	SuperCritical Fluid	Fluído Supercrítico
SCOT	Support Coated Open Tubular	Coluna Tubular Aberta com Suporte Recoberto
SCP	Scanning Probe microscopy	Microscopia de Varredura por Sonda
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate	Sulfato de Dodecil Sódio
SEC	Size Exclusion Chromatography	Cromatografia de Exclusão por Tamanho
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscopia Eletrônica de Varredura
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy	Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície
SFC	Supercritical Fluid Chromatography	Cromatografia em Fluido Supercrítico
SFE	Supercritical Fluid Extraction	Extração em Fluido Supercrítico
SGE	Slab Gel Electrophoresis	Eletroforese em Placa de Gel
SHE	Standard Hydrogen Electrode	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa de Íons Secundários
SNR (or S/N)	Signal-to-Noise Ratio	Relação Sinal-Ruído
SPE	Solid Phase Extraction	Extração em Fase Sólida
SPM	Scanning Probe Microscopy	Microscopia de Varredura por Sonda
SSMS	Spark Source Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa por Fonte de Centelha
STM	Scanning Tunelling Microscopy (or Microscope)	Microscopia (ou Microscópio) de Varredura por Tunelamento
STNG	Sealed-Tube Neutron Generator	Gerador de Nêutrons de Tubo Selado
STP	Standard Temperature and Pressure	Temperatura e Pressão Padrão
TA	Thermal Analysis	Análise Térmica
TCD	Thermal Conductivity Detector	Detector de Condutividade Térmica
TCE	TriChloroEthylene	Tricloroetileno
TDGC/MS	Time Domain Gas Chromatography/ Mass Spectrometry	Cromatografia Gasosa no Domínio do Tempo/ Espectrometria de Massa
TDR	Time Domain Reflectometry	Reflectometria no Domínio do Tempo
TFR	Thin Film Resonators	Ressonadores de Filme Fino
TG	ThermoGravimetry	Termogravimetria
TGA	ThermoGravimetric Analysis	Análise Termogravimétrica
TID	ThermIonic Detector	Detector Termoiônico
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry	Espectrometria de Massa de Ionização Térmica
TIRS	Transient InfraRed Spectroscopy	Espectroscopia Transiente no Infravermelho
TISAB	Total Ionic Strength Adjusting Buffer	Tampão de Ajuste da Força Iônica Total
TLC	Thin Layer Chromatography	Cromatografia em Camada Delgada
TMA	ThermoMechanical Analysis	Análise Termo-Mecânica
TMS	TetraMethylSilane	Tetrametilsilano
TOF	Time-Of-Flight mass spectrometry	Espectrometria de Massa de Tempo de Vôo
TS	Thermospray Source	Fonte de Termonebulização
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta
UV	UltraViolet	Ultravioleta

Acrônimo	Nome em Inglês	Nome em Português
VOC	Volatile Organic Compound	Composto Orgânico Volátil
WCOT	Wall Coated Tubular column	Coluna Tubular Aberta de Parede Revestida
XES	X-Ray Emission Spectrometry	Espectrometria de Emissão de Raios X
XFS	X-Ray Fluorescence Spectroscopy	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
XRF	X-Ray Fluorescence	Fluorescência de Raios X
YAG	Ytrium Aluminium Garnet	Granada de Ítrio e Alumínio
ZDV	Zero Dead Volume	Volume Morto Nulo

Siglas de Associações e Órgãos de Interesse para a Química no Brasil e nos Estados Unidos

Acrônimo	Nome
ABQ	Associação Brasileira de Química
ACS	American Chemical Society
SBQ	Sociedade Brasileira de Química
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing Materials
CFQ	Conselho Federal de Química
CRQ	Conselho Regional de Química
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
FY	Fiscal Year
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LLL	Lawrence Livermore Lab
NBS	National Bureau of Standards (o antecessor do NIST)
NIH	National Institutes of Health
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRL	Naval Research Lab
NSF	National Science Foundation
ONR	Office of Naval Research
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PI	Principal Investigator
PITTCON	PITTsburgh CONference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy
SEAC	Society for ElectroAnalytical Chemistry
USDA	United States Department of Agriculture
USGS	United States Geological Survey

Respostas de Problemas Selecionados

Capítulo 1

1.9 (a) $m = 0{,}0670\ \text{ppm}^{-1}$

(b), (c)

c_x, ppm	$y = mls_x$	CV, %
2,00	7,1	5,4
6,00	8,0	2,0
10,00	8,0	1,2
14,00	7,9	0,89
18,00	6,1	0,88

(d) $c_m = 0{,}35$ ppm de X

1.10 $c_x = 9{,}00 \times 10^{-4}$ M

1.11 (c) $S_F = 3{,}16(\pm 0{,}02)V_S + 3{,}25(\pm 0{,}02)$
(d) 0,410 µg/mL
(e) 0,003 µg/mL

Capítulo 2

2.1 (a) $R_1 = 50\ \Omega$; $R_2 = 200\ \Omega$; $R_3 = 250\ \Omega$
(b) 5,0 V
(c) 0,020 A
(d) 0,20 W

2.2 (a) 4,4 V
(b) 0,039 W
(c) 30%

2.3 (a) –15%
(b) –1,7%
(c) –0,17%

2.4 (a) 74 kΩ
(b) 740 kΩ

2.5 (a) $V_1 = 1{,}21$ V; $V_2 = V_3 = 1{,}73$ V; $V_4 = 12{,}1$ V
(b) $I_1 = I_5 = 1{,}21 \times 10^{-2}$ A; $I_2 = 3{,}5 \times 10^{-3}$ A; $I_3 = I_4 = 8{,}6 \times 10^{-3}$ A
(c) $P = 1{,}5 \times 10^{-2}$ W
(d) 2,9 V

2.6 (a) 0,085 W
(b) $8{,}0 \times 10^{-3}$

(c) 8,00 V
(d) 5,3 V
(e) 16 V

2.7 0,535 V

2.10 (a) 20 kΩ
(b) 1,98 MΩ

2.11 –0,4%

2.12 –3,7%

2.13

t, s	0,00	0,01	0,10	1,0	10
I, μA	2,40	2,39	2,28	1,46	$1,62 \times 10^{-2}$

2.14 (a) 0,69 s
(b) 0,069 s
(c) $6,9 \times 10^{-5}$ s

2.15 (a) 0,15 s
(b) 0,015 s
(c) $1,5 \times 10^{-5}$ s

2.16 (a) 1,75 ms
(b)

t, ms	i, μA	v_R, V	v_C, V
0	500	25,0	0,0
1	282	14,1	11
2	159	8,0	17
3	90	4,5	20
4	51	2,5	22
5	29	1,4	24
10	1,6	0,08	24,9

2.17 (a) 1,00 s
(b)

t, ms	i, μA	v_R, V	v_C, V
0	0,75	15,0	0,0
1	0,28	5,5	9,5
2	0,10	2,0	13,0
3	$3,7 \times 10^{-2}$	0,75	14,2
4	$1,4 \times 10^{-2}$	0,27	14,7
5	$5,0 \times 10^{-3}$	0,10	14,9
10	$3,0 \times 10^{-5}$	0,00	15,0

2.18

X_C, Ω	Z, Ω	ϕ, V
(a) $4,8 \times 10^6$	$4,8 \times 10^6$	–90,0
(b) $4,8 \times 10^3$	$2,1 \times 10^4$	–13,6
(c) 4,8	$2,0 \times 10^4$	0,0
(d) $4,8 \times 10^6$	$4,8 \times 10^6$	–90
(e) $4,8 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$	–87,6
(f) 4,8	$2,0 \times 10^2$	–1,4
(g) $4,8 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	–90
(a) $4,8 \times 10^2$	$2,1 \times 10^3$	–13,6
(a) 0,48	$2,0 \times 10^3$	0,0

2.19

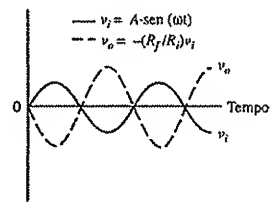
$(V_p)_o/(V_p)_i$	f	$(V_p)_o/(V_p)_i$	f
0,01	$4,2 \times 10^3$	0,60	57
0,10	$4,2 \times 10^2$	0,80	32
0,20	$2,1 \times 10^2$	0,90	21
0,40	97	0,99	6,1

2.20

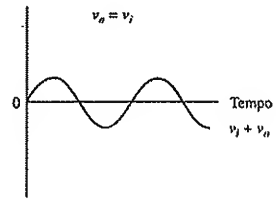
$(V_p)_o/(V_p)_i$	f	$(V_p)_o/(V_p)_i$	f
0,01	$1,6 \times 10^1$	0,60	$1,2 \times 10^3$
0,10	$1,6 \times 10^2$	0,80	$2,1 \times 10^3$
0,20	$3,2 \times 10^2$	0,90	$3,3 \times 10^3$
0,40	$7,0 \times 10^2$	0,99	$1,1 \times 10^4$

Capítulo 3

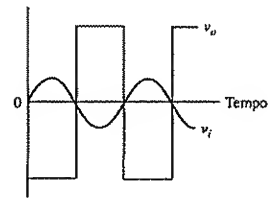
3.1



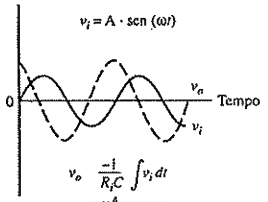
(a)



(b)

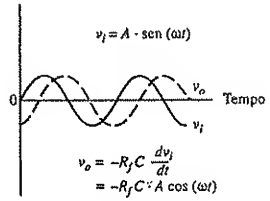


(c)



$$v_o = \frac{-1}{R_f C}\int v_i\,dt$$
$$= \frac{-A}{R_f C}\,-\cos(\omega t)$$
$$= \frac{A}{R_f C}\cos(\omega t)$$

(d)



$$v_o = -R_f C\,\frac{dv_i}{dt}$$
$$= -R_f C \times A\cos(\omega t)$$

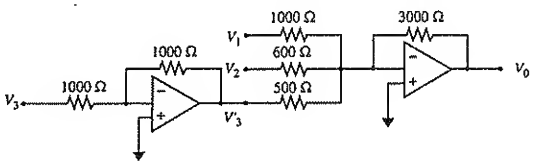
(e)

3.2 (a) $v_o \cong -27{,}3$ mV ou $-23{,}6$ mV quando valores relativamente pequenos de A são levados em conta.
(b) 0,910 µA
(c) 0,910 µA

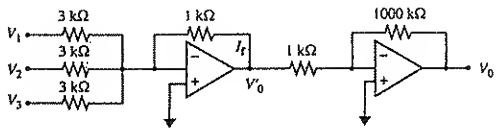
3.3 $t_r = 6{,}7$ ns; $dV/dt = 1500$ V/µs (assumindo que ocorreu uma variação de 10 V em 6,7 ns)

3.4 +0,04%

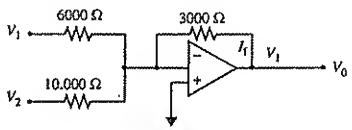
3.5



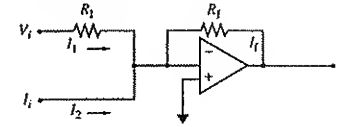
3.6



3.7



3.8 $R_f = 1{,}00$ kΩ e $R_1 = 250\Omega$

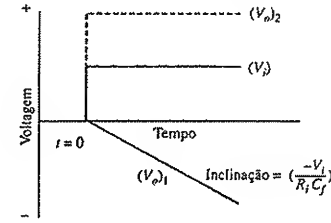


3.9 (a) $$V_o = \frac{V_1 R_{f1} R_{f2}}{R_1 R_4} + \frac{V_2 R_{f1} R_{f2}}{R_2 R_4} - \frac{V_3 R_{f2}}{R_3}$$

(b) $V_o = V_1 + 4V_2 - 40V_3$

3.10 $V_o = 10\,V_1 + 6V_2 - 3V_3 - 2V_4$

3.11



3.12 $$V_o = \left(\frac{R_1 + R_2}{R_1}\right)V_i$$

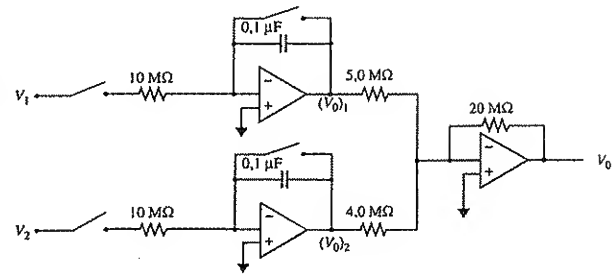
3.13 $$V_o = -\left(\frac{X}{R - X}\right)V_i$$

3.14 $$V_o = -(5V_1 + 20V_2)\int_a^t dt$$

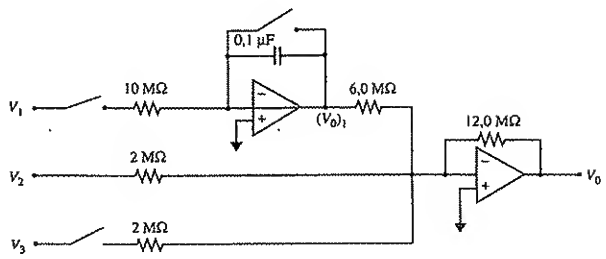
3.15 $V_o = V_2 - V_1$

3.16 34 cm acima do terra.

3.17



3.18



3.19 V_o após 1, 3, 5 e 7 s vale, respectivamente, –8, –24, –40 e –56 mV.

Capítulo 4

4.1 (a) 11000
(b) 1001111
(c) 10001000
(d) 1001000101

4.2 (a) 5
(b) 21
(c) 226
(d) 841

4.3 (a) 0,039 V
(b) 0,0024 V
(c) 0,00015 V

4.6 (a) 1 Hz
(b) 20 Hz

4.7 62,5 kHz

4.8 (a) 68.719.476.736
(b) $1,84 \times 10^{19}$

Capítulo 5

5.7 (a) $S/N = 358$
(b) $n = 18$

5.8 (a) $S/N = 5,3$
(b) $n = 28$

5.9 (a) $1,28 \times 10^{-4}$ V; o ruído foi reduzido por um fator 100

5.10 $n = 100$

5.11 $(S/N)_{50} = 7,1(S/N)_1$; $(S/N)_{200} = 14,1(S/N)_1$

5.12 $(S/N)_D = 30(S/N)_A$

5.13 (a) 100 pontos
(b) 200 pontos

Capítulo 6

6.2 $1,11 \times 10^{18}$ Hz; $7,36 \times 10^{-16}$ Hz; $4,59 \times 10^{3}$ eV

6.3 $\nu = 5,246 \times 10^{13}$ Hz
$\bar{\nu} = 1750$ cm^{-1}
$E = 3,476 \times 10^{-20}$ J
$E = 20,93$ kJ/mol

6.4 $\lambda = 136$ cm
$E = 1,46 \times 10^{-25}$ J

6.5 $\nu_{célula} = 2,10 \times 10^{10}$ cm s^{-1}
$\nu = 5,09 \times 10^{14}$ Hz
$\lambda = 413$ cm

6.6 2,42

6.7 167 nm

6.8 469 nm

6.9 (a) $9,63 \times 10^{-20}$ J
(b) $4,60 \times 10^{5}$ m/s

6.10 2,4 μm

6.11 (a) 436 nm
(b) 448 nm

6.12 17,3%

6.14 (a) 42,2%
(b) 4,73%
(c) 97,3%

6.15 (a) 0,474
(b) 0,0357
(c) 1,76

6.16 (a) 64,9%
(b) 21,8%
(c) 99%

6.17 (a) 0,775
(b) 0,337
(c) 2,06

6.18 $3,89 \times 10^{-3}$ M

6.19 $1,98 \times 10^{-4}$ M

Capítulo 7

7.3 (a) 725 nm
(b) 1,45 μm
(c) 2,90 μm

7.4 (a) $1,46 \times 10^{7}$ W/m^2
(b) $9,10 \times 10^{5}$ W/m^2
(c) $5,69 \times 10^{4}$ W/m^2

7.5 (a) 1010 e 967 nm
(b) $3,86 \times 10^{6}$ W/m^2 e $4,61 \times 10^{6}$ W/m^2

7.9 (a) 1,69 μm (b) 2,27 μm; 0,151 μm, etc.

7.10 Para interferências de primeira ordem, a espessura deveria aumentar linearmente de 0,265 μm até 1,52 μm.

7.13 $\lambda/\Delta\lambda = 720$; 1,39 cm^{-1}

7.14 (a) 15,4 e 7,7 μm (b) 10,6 e 5,3 μm

7.16 $f = 1{,}95$

7.17 A segunda lente tem um poder de concentração 2,5 vezes maior que a primeira lente.

7.18 (a) $R = 2{,}50 \times 10^4$
(b) $D_1^{-1} = 0{,}50$ nm/mm; $D_2^{-1} = 0{,}25$ nm/mm;

7.19 (a) $D^{-1} = 0{,}77$ nm/mm
(b) $R = 6{,}0 \times 10^4$
(c) $\Delta\lambda = 0{,}0093$ nm

7.22 (a) $8{,}33 \times 10^4$ Hz (c) $3{,}33 \times 10^4$ Hz
(b) $3{,}57 \times 10^4$ Hz (c) $1{,}25 \times 10^3$ Hz

7.23 (a) 2,1 cm
(b) 0,313 cm

Capítulo 8

8.8 (a) 0,028 Å
(b) 0,033 Å

8.9 Para Na e Mg^+, respectivamente, N_f/N_0
(a) $2{,}7 \times 10^{-5}$; $7{,}1 \times 10^{-11}$
(b) $6{,}6 \times 10^{-4}$; $6{,}1 \times 10^{-8}$
(c) $5{,}1 \times 10^{-2}$; $5{,}7 \times 10^{-4}$

8.10 (a) $N_{4s}/N_{4s} = 1{,}2 \times 10^{-5}$
(b) $N_{4s}/N_{4s} = 1{,}8 \times 10^{-2}$

Capítulo 9

9.11 104 mm

9.12

	Altura	T, K	$I_{(x\text{ cm})} / I_{(2\text{ cm})}$
(a)	2,0	1973	1,00
(b)	3,0	2136	2,07
(c)	4,0	2092	1,72
(d)	5,0	1998	1,13

9.13

	Na	Mg+
(a)	$2{,}7 \times 10^{-5}$	$7{,}1 \times 10^{-11}$
(b)	$6{,}6 \times 10^{-4}$	$6{,}1 \times 10^{-8}$
(c)	$5{,}1 \times 10^{-2}$	$5{,}7 \times 10^{-4}$

9.15 (a) $1{,}2 \times 10^{-5}$
(b) $1{,}8 \times 10^{-2}$

9.16 0,099 (±0,008) µg de Pb/mL

9.20 0,297 ppm

9.21 (b) $R = 0{,}920\, c_{Na_2O} + 3{,}18$
(c) $s_m = 0{,}015$; $s_r = 0{,}96$; $s_b = 0{,}74$
(d)

	A	B	C
% Na_2O	0,257	0,389	0,736
s	0,013	0,012	0,015
$(s_c/c) \times 100\%$	4,9%	3,2%	2,0%

9.22 (a) $A = 8{,}81 \times 10^{-3}$ mL + 0,202
(b) $s_m = 4{,}1 \times 10^{-5}$; $s_r = 1{,}3 \times 10^{-3}$
(c) 28,0 ppm de Cr
(d) 0,22 ppm de Cr

Capítulo 12

12.1 $\lambda_0 = 0{,}155$ Å

12.2

	K_β, kV	L_β, kV
(a)	112	17,2
(b)	3,59	Nenhuma linha
(c)	15,0	1,75
(d)	67,4	9,67

12.3 (a) 2,5 Å
(b) 1,6 Å
(c) 1,1 Å
(d) 1,0 Å
(e) 0,54 Å
(f) 0,47 Å

12.4 (a) 24 Å
(b) 14 Å
(c) 8,9 Å
(d) 8,3 Å
(e) 4,0 Å
(f) 3,5 Å

12.5 $2{,}3 \times 10^{-3}$ cm

12.6 (a) 3,94 cm^2g
(b) 0,126

12.7 $2{,}73 \times 10^{-3}$ cm

12.8 (a) 1,39%
(b) 0,261%

12.9 Para Fe, Se e Ag, respectivamente
(a) 80,9; 42,9 e 21,1 graus
(b) 51,8; 28,5 e 14,2 graus
(c) 36,4; 20,3 e 10,1 graus

12.10 (a) 135 graus
(b) 99,5 graus

12.11 (a) 4,05 kV
(b) 1,32 kV
(c) 20,9 kV
(d) 25,0 kV

12.11 0,300 (±0,002)% de Mn

Capítulo 13

13.1 (a) 88,9%
(b) 12,1%
(c) 41,8%
(d) 54,8%

(e) 32,7%
(f) 19,9%

13.2 (a) 0,593
(b) 0,246
(c) 0,484
(d) 1,45
(e) 1,07
(f) 0,269

13.3 (a) 79,1%
(b) 1,46%
(c) 17,5%
(d) 30,1%
(e) 10,7%
(f) 39,4%

13.4 (a) 0,894
(b) 0,547
(c) 0,785
(d) 1,75
(e) 1,37
(f) 0,570

13.5 $1,80 \times 10^4$ L cm^{-1} mol^{-1}

13.6 $1,57 \times 10^3$

13.7 (a) 0,582
(b) 26,2%
(c) $1,25 \times 10^{-5}$ M

13.8 (a) 0,175
(b) 0,350
(c) 66,8% e 44,7%
(d) 0,476

13.9 0,059

13.10 (a) 34,4%
(b) 6,92%
(c) $2,90 \times 10^3$

13.11 (a)

$c_{K_2Cr_2O_7}$, M	A_{430}	A_{600}
$3,00 \times 10^{-4}$	1,54	1,06
$2,00 \times 10^{-4}$	0,935	0,777
$1,00 \times 10^{-4}$	0,383	0,455
$0,500 \times 10^{-4}$	0,149	0,261
$0,250 \times 10^{-4}$	0,056	0,145

13.12

$c_{K_2Cr_2O_7}$, M	A_{345}	A_{370}	A_{400}
$4,00 \times 10^{-4}$	0,826	1,649	0,621
$3,00 \times 10^{-4}$	0,654	1,352	0,512
$2,00 \times 10^{-4}$	0,470	1,018	0,388
$1,00 \times 10^{-4}$	0,266	0,613	0,236

13.13 (a) 1,69 µm
(b) 2,27; 1,51; 1,13 µm, etc.

Capítulo 14

14.1 (b) $A = 0,0781\ c_{Fe} + 0,0148$
(c) $1,23 \times 10^{-2}$
(d) $8,1 \times 10^{-4}$

14.2

	c_{Fe}, ppm	s_c	s_c(média de 3)
(a)	1,18	0,20	0,15
(b)	9,04	0,17	0,11
(c)	19,5	0,20	0,15

14.4 20,1 ppm

14.5 $1,84 \times 10^{-3}$%

14.6 (a) $8,82 \times 10^{-5}$ M de Ni e $8,88 \times 10^{-5}$ M de Co
(b) $9,8 \times 10^{-5}$ M de Ni e $1,66 \times 10^{-4}$ M de Co

14.7 [A] $7,65 \times 10^{-5}$ [B] $2,34 \times 10^{-5}$
[A] $5,45 \times 10^{-5}$ [B] $3,75 \times 10^{-5}$

14.8 (a) A 485 nm, $\epsilon_{In} = 104$ e $\epsilon_{HIn} = 908$
A 625 nm, $\epsilon_{HIn} = 1.646$ e $\epsilon_{HIn} = 352$
(b) $K_a = 2,07 \times 10^{-6}$
(c) pH = 3,735
(d) $K_a = 2,33 \times 10^{-6}$
(d) $A_{475} = 0,091$ e $A_{625} = 0,306$

14.9 (a) 1,4%
(b) 1,4%
(c) 7,6%
(d) 3,0%
(e) 67%
(f) 40%

14.12 $1,80 \times 10^8$

14.13 $1,53 \times 10^6$

Capítulo 15

15.6 (b) $I = 22,43\ c + 0,031107$
(c) $s_m = 0,45$; $s_r = 0,29$; $s_b = 0,23$
(d) 0,541
(e) 0,026
(f) 0,018

15.6 (b) $I = 0,970\ c_x + 6,13$
(c) $s_m = 0,030$; $s_b = 0,28$; $s_y = 0,336$
(d) 1,39 ppm de Zn^{2+}
(e) 0,077 ppm de Zn^{2+}

15.8 (c) $R = -8,96\ c_F + 66,5$
(d) $s_m = 0,198$; $s_r = 0,664$; $s_b = 0,556$
(e) 14,8 ppb de F^-
(f) 0,35 ppb de F^-

15.9 $2,83 \times 10^{-5}$ M

Capítulo 16

16.1 (a) $1{,}91 \times 10^3$ *N/m*
(b) $2{,}08 \times 10^3$ cm^{-1}

16.2 (a) $4{,}81 \times 10^2$ *N/m*
(b) $2{,}07 \times 10^3$ cm^{-1}

16.3 (a) inativa
(b) ativa
(c) ativa
(d) ativa
(e) inativa
(f) ativa
(g) inativa

16.4 $3{,}03 \times 10^3$ cm^{-1} e $2{,}85 \times 10^3$ a $3{,}33 \times 10^3$ cm^{-1}

16.5 $1{,}4 \times 10^4$ cm^{-1} ou 0,70 μm

16.6 $1{,}3 \times 10^4$ cm^{-1} ou 0,75 μm

16.7 3 picos

16.9 (a) 25 cm
(b) 0,25 cm

16.10 (a) $N_1/N_0 = 8{,}9 \times 10^{-7}$
(b) $N_2/N_0 = 7{,}9 \times 10^{-13}$

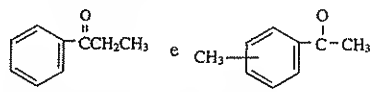
16.12 1600

16.13 (a) 3400 Hz
(b) 3420 Hz
(c) 3430 Hz

Capítulo 17

17.1 (a) estiramento C=O
(b) CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_{12}, $C_2H_4Cl_4$
(c) 0,015 mg/mL

17.2 álcool vinílico, $CH_2{=}CH{-}CH_2O$

17.3 

17.4 acroleína $CH_2{=}CH{-}CHO$ com H_2O como contaminante

17.5 propanonitrila $CH_3CH_2{\equiv}CHO$

17.9 0,0071 cm

17.10 0,021 cm

17.11 $7{,}9 \times 10^{-3}$ cm

Capítulo 18

18.3

	(a)		(b)	
$\Delta\bar{\nu}$, cm^{-1}	Stokes, nm	Anti-stokes, nm	Stokes, nm	Anti-stokes, nm
218	641,7	624,2	493,2	482,9
314	645,6	620,5	495,6	480,6
459	651,7	614,9	499,2	477,3
762	664,9	603,7	506,8	470,5
790	666,1	602,7	507,6	469,9

18.4 (a) 2,83
(b) a eficiência do sistema detector é uma função de λ

18.6 (a) 0,342 a 20°C e 0,367 a 40°C
(b) 0,105 e 0,121
(c) 0,0206 e 0,0264

18.7 (a) $I_\perp/I_\parallel = 0{,}77$
(b) $I_\perp/I_\parallel = 0{,}012$ polarizado
(c) $I_\perp/I_\parallel = 0{,}076$ polarizado
(d) $I_\perp/I_\parallel = 0{,}76$

Capítulo 19

19.6 6 estados de spin; m = 5/2; 3/2; 1/2; −1/2; −3/2; −5/2

19.7 (a) $1{,}0 \times 10^8$ Hz
(b) $2{,}6 \times 10^7$ Hz
(c) $9{,}6 \times 10^7$ Hz
(d) $4{,}1 \times 10^7$ Hz

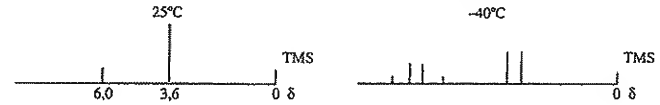
19.9 $N_j/N_0 = 0{,}9999959$

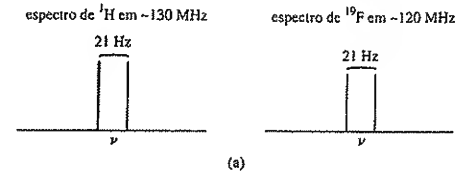
19.13 $\Delta E(^{13}C)/\Delta E(^1H) = 0{,}251$

19.14 (a) $\nu_0(^{19}F) = 200$ MHz
(b) $\nu_0(^{31}P) = 86$ MHz

19.15 $N_j/N_0 = 0{,}99999109$

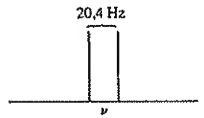
19.16 $\nu_0\,(^{31}P) = 24$ MHz e $\nu_0\,(^1H) = 59$ MHz
O sinal de ^1H deve ser muito mais intenso que o sinal de ^{31}P e deve se desdobrar gerando um dublete. O sinal do ^{31}P, deve ser constituído de 10 picos com áreas proporcionais aos coeficientes na expansão de $(1 \times x)^9$.

19.17 

19.18 

(a)

(b)



10 picos com áreas proporcionais aos coeficientes de expansão de $(1 + x)^9$

(c)

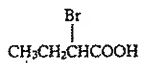
19.22 (a) Dublete (áreas ∝ 3) em δ = 2,2 e um quarteto (área ∝ 1) em δ = 9,7 a 9,8 (razão das áreas 1:3:3:1)
(b) Singlete (área ∝ 3) em δ = 2,2 e um singlete (área ∝ 1) em δ = 11 a 12
(c) Triplete (áreas ∝ 3) em δ = 1,6 (razão das áreas 1:2:1) e um quarteto (área ∝ 2) em δ = 4,4 (razão das áreas 1:3:3:1)

19.23 (a) Singlete em δ = 2,1
(b) Singlete (área ∝ 3) em δ = 2,1, um quarteto (área ∝ 2) em δ = 2,4 (razão das áreas 1:3:3:1) e um triplete (área ∝ 3) em δ = 1,1 (razão das áreas 1:2:1)
(c) Singlete (área ∝ 3) em d = 2,1, um dublete (área ∝ 6) em d = 1,1 e 7 picos (área ∝ 1) centrados em δ = 2,6 (razão das áreas 1:7:21:35:35:21:7:1)

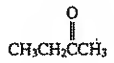
19.24 (a) Singlete em δ = 1,2 a 1,4
(b) Singletes em δ = 3,2 e 3,4 com áreas dos picos na razão 3:2, respectivamente.
(c) Triplete (área ∝ 3) em δ = 1,2 e um quarteto (área ∝ 2) em δ = 3,4

19.25 (a) Singletes em δ = 2,2 e 6,5 a 8 com áreas dos picos na razão 3:5, respectivamente
(b) Triplete (área ∝ 3) em δ = 1,1 um quarteto (área ∝ 2) em δ = 2,6 e um singlete (área ∝ 5) em δ = 6,5 a 8.
(c) Dublete (área ∝ 9) em δ = 0,9 a 1 com 10 picos (área ∝ 1) em δ = 1,5.

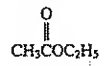
19.27



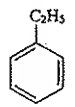
19.28



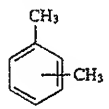
19.29



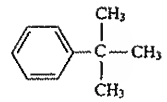
19.30 (a)



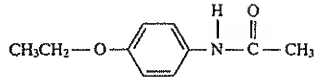
(b)



19.31



19.32



Capítulo 20

20.4 (a) 140 V

20.5 (a) 0,126 T a 0,498 T
(b) 3.000 V a 192 V

20.6 4,48 V

20.7 42,7 μs

20.10 (a) $2{,}22 \times 10^3$
(b) 769
(c) $7{,}09 \times 10^4$
(d) 992

20.11 (a) 1,96
(b) 1,30

20.14 (b) 80,92

20.15 $m = 131$ devido a $^{35}Cl_3CCH_2^+$, $m = 133$ devido a $^{37}Cl^{35}Cl_2CCH_2^+$, $m = 135$ devido a $^{37}Cl_2{}^{35}ClCCH_2^+$, $m = 117$ devido a $^{35}Cl_3C^+$, $m = 119$ devido a $^{37}Cl^{35}Cl_2C^+$, $m = 121$ devido a $^{37}Cl_2{}^{35}ClC^+$

20.16 $m = 84$ devido a $^{35}Cl_2{}^{12}CH_2^+$, $m = 85$ devido a $^{35}Cl_2{}^{13}CH_2^+$, $m = 86$ devido a $^{37}Cl^{35}Cl^{12}CH_2^+$, $m = 87$ devido a $^{37}Cl^{35}Cl^{13}CH_2^+$, $m = 88$ devido a $^{37}Cl_2{}^{12}CH_2^+$

Capítulo 21

21.4 (a) 165,4 eV
(b) SO_3^{2-}
(c) 1306,6 eV
(d) 1073,5 eV

21.5 (a) 406,3 eV
(b) 819,5 eV
(c) 403,4 eV

Capítulo 22

22.1 (a) 0,691 V
(b) 0,598 V
(c) 0,132 V

22.2 (a) 0,033 V

(b) 0,998 V
(c) 0,493 V

22.3 (a1) –0,118 V
(a2) –0,122 V
(b1) 0,771 V
(b2) 0,751 V

22.4 (a1) 0,145 V
(a2) 0,143 V
(b1) 0,145 V
(b2) 0,125 V

22.5 (a) –0,050 V
(b) –0,130 V
(c) 0,729 V
(d) 0,143 V

22.6 (a) 1,25 V
(b) 0,299 V

22.7 (a) 0,288 V, galvânica
(b) –0,599 V, eletrolítica
(c) –0,836 V, eletrolítica

22.8 (a) –0,357 V, eletrolítica
(b) 1,227 V, galvânica
(c) 0,589 V, galvânica

22.9 –0,90 V

22.10 –0,367 V

22.11 –0,037 V

22.12 –1,92 V

22.13 $1,8 \times 10^{-4}$

22.14 $1,0 \times 10^{-15}$

22.15 0,122 V

22.16 –0,298 V

22.17 0,357 V

Capítulo 23

23.8 (a) 0,517 V
(b) –0,925
(c) –0,598
(d) 0,493

23.9 (a) 0,031 V
(b) $ECS \| CuBr(sol.sat.), Br^-(x\,M) | Cu$

(c) $$pBr = \frac{E_{célula} - E^0_{CuBr} + E_{ECS}}{0,0592}$$

(d) 2,40

23.10 (a) 0,366 V
(b) $SCE \| Ag_3AsO_4(sol.sat.), AsO_4^{3-}(x\,M) | Ag$

(c) $$pAsO_4 = \frac{\left(E_{célula} - E^0_{Ag_3AsO_4} + E_{ECS}\right)3}{0,0592} = \frac{(E_{célula} - 0,122)3}{0,0592}$$

(d) 9,62

23.11 6,76

23.12 6,96

23.13 0,604 V

23.14 $6,6 \times 10^{18}$

23.15 (a) 0,113 V
(b) 0,054 V
(c) –0,005 V

23.16 10,22

23.17 $1,0 \times 10^{-16}$

23.18 $3,97 \times 10^{-5}$

23.19

Vol Ce^{4+}	*E vs* ECS	Vol Ce^{4+}	*E vs* ECS
10,00	0,68 V	50,10	1,04 V
25,00	0,70	51,00	1,10
40,00	0,71	55,00	1,14
49,00	0,75	60,00	1,16
49,90	0,78		

23.20 (a) $8,69$ e $2,05 \times 10^{-9}$
(b) $1,97 \times 10^{-9}$ e $2,13 \times 10^{-9}$
(c) ± 3,9%

23.21 (a) 5,226
(b) $5,004 \times 10^{-6}$ e $6,831 \times 10^{-6}$
(c) –15,9% e –14,8%

23.22 $4,28 \times 10^{-4}$%

Capítulo 24

24.1 (a) –1,346 V
(b) 0,285 V
(c) –1,630 V
(d) –1,692 V

24.2 (a) 0,077 V
(b) 0,097 V
(c) 0,223 V
(d) 0,216 V
(e) 0,0582 V

24.3 (a) Ag^+ pode ser separada tanto de Cu^{2+} como de BiO^+.
(b) Para separar Ag^+, manter o potencial da célula entre 0,495 V e 0,200 V.
(c) Para precipitar Bi quantitativamente, o potencial da célula deve ser igual a -0,540 V.

24.4 (a) AgI forma-se primeiro em um potencial de célula de 0,300 V. A célula é galvânica.
(b) A separação é possível se o potencial da célula for mantido entre 0,099 V e 0,076 V.
(c) A separação é possível se o potencial da célula for mantido entre 0,099 V e -0,073 V.
(d) A separação de Br^- de Cl^- não é possível.

24.5 (a) 0,432 V

(b) 0,247 V
(c) –0,127 V

24.6 (a) 2,951 minutos
(b) 1,967 minutos
(c) 0,984 minutos

24.7 2,471% de CCl_4 e 1,854% de $CHCl_3$

24.8 0,613% de As_2O_3

24.9 $9{,}60 \times 10^2$ g/equiv

24.10 33,7 μg de $C_6H_6NH_2$

Capítulo 25

25.6 (a) –0,059 V vs. ECS
(b) +0,059 V vs. ECS

25.8 (a) –0,067%
(b) –0,13%
(c) –0,40%

25.9 (a) 0,369
(b) 0,346
(c) 0,144
(d) 0,314 mg de Cd/mL

25.10 Para PbA_2, $K_f = 7{,}0 \times 10^5$

25.12 (a) –0,260 V
(b) –0,408 V
(c) –0,615 V

Capítulo 26

26.12 (a) $N_A = 2775$ $N_B = 2472$ $N_C = 2364$ $N_D = 2523$
(b) $\bar{N} = 2{,}5 \times 10^5$ $s = 0{,}2 \times 10^3$
(c) $H = 0{,}0097$ cm

26.13 (a) $k'_A = 0{,}74$ $k'_B = 3{,}3$ $k'_C = 3{,}5$ $k'_D = 6{,}0$
(b) $K_A = 6{,}2$ $K_B = 27$ $K_C = 30$ $K_D = 50$

26.14 (a) $R_S = 0{,}72$
(b) $\alpha_{C,B} = 1{,}08$
(c) $L = 108$ cm
(d) $t_R = 62$ min

26.15 (a) $R_S = 5{,}2$
(b) $L = 2{,}1$ cm

26.16 (a) $\bar{N} = 2{,}7 \times 10^3$
(b) $s = 0{,}1 \times 10^3$
(c) $H = 0{,}015$ cm

26.17 (a) $R_S = 1{,}1$
(b) $R_S = 2{,}7$
(c) $R_S = 3{,}7$

26.18 (a) $N = 4{,}7 \times 10^3$ pratos
(b) $L = 69$ cm
(c) $t_R = 19$ min

26.19 (a) $k'_1 = 4{,}3$; $k'_2 = 4{,}7$; $k'_3 = 6{,}1$
(b) $K_1 = 14$; $K_2 = 15$; $K_3 = 19$
(c) $\alpha_{2,1} = 1{,}11$ (d) $\alpha_{3,2} = 1{,}28$

26.22 (a) $k'_M = 2{,}54$; $k'_N = 2{,}62$ (d) $N = 1{,}8 \times 10^2$ pratos
(b) $\alpha = 1{,}03$ (e) $t_R = 91$ min
(c) $N = 8{,}1 \times 10^4$ pratos

26.23 (a) $k'_M = 2{,}45$; $k'_N = 2{,}62$ (d) $L = 35$ cm
(b) $\alpha = 1{,}07$ (e) $t_R = 18$ min
(c) $N = 1{,}6 \times 10^4$ pratos

26.24 % de acetato de metila = 14,8
% de propionato de metila = 8,1
% de *n*-butirato de metila = 37,1

26.25 % 1 = 15,0; % 2 = 18,1; % 3 = 27,4; % 4 = 23; % 5 = 16,5

Capítulo 27

27.20 558

27.21 (a) 30,2 mL/min
(b) 8,4 mL; 55,3 mL; 116,2 mL; 221,5 mL
(c) 24,4 mL; 56,1 mL; 111 mL
(d) $K_1 = 34{,}2$; $K_2 = 78{,}6$; $K_3 = 156$
(e) $t_R = 36{,}0$ min; $V_R^0 = 1{,}01 \times 10^3$ mL

27.22 (a) $k'_1 = 5{,}6$; $k'_2 = 13$; $k'_3 = 25$
(b) $\alpha_{2,1} = 2{,}3$; $\alpha_{3,2} = 2{,}0$
(c) $\bar{N} = 1{,}7 \times 10^3$ pratos; $H = 0{,}064$ cm
(d) $(R_S)_{2,1} = 7{,}5$; $(R_S)_{3,2} = 6{,}4$

27.24 $t_R = 8{,}00$ e 18,2 min

27.26 (a) 300
(b) 400
(c) 500
(d) 600
(e) 700
(f) 800
(g) 726
(h) 431
(i) 629
(j) 616
(k) 585
(l) 642

Capítulo 28

28.13 (a) $k'_1 = 26{,}7$
(b) 71% de $CHCl_3$ e 29% de *n*-hexano

28.18 (a) *n*-hexano, benzeno, hexanol
(b) éter dietílico, acetato de etila, nitrometano

28.19 (a) hexanol, benzeno, *n*-hexano
(b) nitrometano, acetato de etila, éter dietílico

28.20 $K_B = 0{,}38$; $K_C = 0{,}73$

Apêndice 1

a1.1

	A	B	C	D
(a) $\bar{x}$	61,43	3,25	12,10	2,65
df	3	6	2	4
(b) s	0,11	0,020	0,057	0,21
df	2	5	1	3
(c) s_m	0,064	0,0082	0,040	0,10
(d) CV	0,18%	0,60%	0,47%	7,9%

a1.2

	A	B	C	D
E_a	–0,28	–0,030	–0,13%	–0,10
erro relativo	–0,45%	–0,91%	–1,1%	–3,6%

a1.3 (a) –2,0%
(b) –0,5%
(c) –0,2%
(d) –0,1%

a1.4 (a) 10 g
(b) 2,1 g
(c) 1,3 g
(d) 0,87 g

a1.5 $N = 1 \times 10^4$

a1.6 13,5 = 14

a1.7 –25 ppt

a1.8 (a) 0,10; 0,099; 0,11; 0,13; 0,10 mg Ca/100 mL
(b) 0,11 mg Ca/100 mL

a1.9 s = 0,15; 0,14; 0,17; 0,18 µg de Pb/m^3
$s_{agrupado}$ = 0,16 µg de Pb/m^3

a1.10

	s_y	CV	y
(a)	0,03	5,2%	0,57(±0,03)
(b)	$0,14 \times 10^{-16}$	2,0%	$6,9(\pm0,1) \times 10^{-16}$
(c)	$1,4 \times 10^3$	0,77%	$1,84(\pm0,01) \times 10^5$
(d)	$5,07 \times 10^{-3}$	8,5%	$6,0(\pm0,5) \times 10^{-2}$
(e)	$1,08 \times 10^{-4}$	1,3%	$8,1(\pm0,1) \times 10^{-3}$

a1.11

	s_y	CV	y
(a)	$0,03 \times 10^{-7}$	2,0%	$-1,37\ (\pm0,03) \times 10^{-7}$
(b)	0,10	13%	0,8 (±0,1)
(c)	1,8	50%	4,0 (±2,0)
(d)	100	0,27%	$3,70\ (\pm0,01) \times 10^4$
(e)	3,2	3%	106,0 (±3,0)

a1.12 (a) $\bar{x}$ ± 0,064 ppb
(b) $\bar{x}$ ± 0,037 ppb
(c) $\bar{x}$ ± 0,029 ppb

a1.13 (a) $\bar{x}$ ± 0,029 ppm
(b) 12 medidas

a1.14 (a) $\bar{x}$ ± 0,76 ppm
(b) 7 medidas

a1.15 Há sugestão de uma tendência (erro determinado)

a1.16 (a) Sim, os dados sugerem erro determinado
(b) Nenhum erro determinado foi demonstrado

a1.17 (a) Para C, nenhum erro determinado foi indicado
(b) Para H, parece haver erro determinado

a1.18 $V = 5,20$ cm^3 $s_V = 0,15$ cm^3

a1.19 Em pH = 2,0; s para $[H_3O^+] = 2,3 \times 10^{-4}$
Em pH = 12,0; s para $[H_3O^+] = 2,3 \times 10^{-14}$

a1.20 $s = 7,5 \times 10^{-5}$ g/mL

a1.21 (a) 2,943 (± 0,002)
(b) –0,3048 (± 0,0004)
(c) $4,4\ (\pm 0,1) \times 10^3$
(d) $6,44\ (\pm 0,03) \times 10^{-8}$

a1.22 (b) $R = 0,232c_x + 0,162$
(d) $s_m = 0,0174$; $s_b = 0,21$
(e) 15,1 mg de SO_4^{2-}/L; s_c = 1,4 mg de SO_4^{2-}/L; CV = 9,3%
(f) s_c = 0,81 mg de SO_4^{2-}/L; CV = 5,4%

a1.23 (b) $E = -29,7$ pCa + 92,9
(c) $s_m = 0,68$; $s_b = 2,24$
(d) pCa = 2,44; $s_c = 0,080$; $(s_c)c = 3,3\%$
(e) Para a média de 2; $s_c = 0,061$; $(s_c)c = 2,5\%$
Para a média de 8; $s_c = 0,043$; $(s_c)c = 1,8\%$
(f) [Ca2+] = $3,6 \times 10^{-3}$
(g) Para a média de 2; $s = 5,1 \times 10^{-4}$; $(s_c)c = 14\%$
Para a média de 8; $s_c = 3,6 \times 10^{-4}$; $(s_c)c = 9,9\%$

a1.24 (a) $A = 5,57c_{MVK} + 0,902$
(b) $s_m = 0,096$; $s_b = 0,33$
(d)

A	c_{MVK}, mmol	N	$s_c c$ mmol	$(s_c)_c$, %
6,3	0,969	1	0,086	8,9
6,3	0,969	4	0,058	6,0
27,5	4,78	1	0,084	1,8
27,5	4,78	4	0,056	1,2

Índice

Os números de páginas seguidos por *t* referem-se à entradas contidas nas tabelas; os números de páginas precedidos por A, referem-se às referências contidas nos Apêndices.

Aberração cromática, 123-124
Abertura numérica, de fibra óptica, 170-171
Ablação
  métodos espectroscópicos atômicos, 189-190*t*, 191-192, 217-218, 243-244
Ablação por arco, espectroscopia atômica, 191-192, 197-198*t*
Ablação por centelha
  espectroscopia atômica, 189-190*t*, 191-192
  espectrometria de massa, 242-243
Ablação por *laser*
  espectroscopia atômica, 189-190*t*, 192-193
  espectrometria de massa, 242-244
Absorbância, *A*, 135-136, 276-277*t*
  medida da, 136-137, 276, 311-312, 372-373
    efeito da fenda, 284-286
    fatores que afetam, 203-204, 278-281, 284-286, 311-312
  detector
    eletroforese capilar, 690-692
    HPLC, 291-293, 648-650*t*
  chama, 195-196
Absorção
  a laser, 143-144
  análise, 135-136 (*veja também* Absorbância, Espectroscopia de Absorção, Espectrofotometria)
  bandas de, 133-134 (*veja também* Espectros de bandas)
  curvas de calibração, 311-312 (*veja também* Lei de Beer)
  de misturas, 278-279, 312-313
  de raios X, 254-256
  eletrônica, 131-132
  em um campo magnético, 134 (*veja também* Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear)
  filtros para, 149-152, 291-293
  fontes para, 140-149, 287
  incertezas em, 278-286
  instrumentação para, 219-225, 287-298
  limpeza das células para, 287-288, 311-312
  método de adição de padrões, 312-313
  molecular, 131-132, 135-136*t*, 188-189
  qualitativa, 284-286, 308-311
  quantitativa, 310-319
  seleção de comprimento de onda, 148-149
  solventes para, 287 (*veja também* Solventes)
  transferência de carga, 300-301, 307-309
  vibracional, 133-134
Absorção atômica, 131-132
  detector, FIA, 733-734
  espectros, 185-186
Absorção da radiação eletromagnética, 123-124, 131-134, 139, 300-301 (*veja também* Espectroscopia de absorção atômica)
  alcanos, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  alcenos, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  alcinos, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  alcoóis, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  aldeídos, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  compostos aromáticos, 304-306*t*, 366-367, 369*t*
  grupos amido, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  por grupo azida, 304-306
  por grupo carbonila, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  por grupo éster, 366-367, 369*t*
  por grupo éter, 366-367, 369*t*
  por grupo hidroxila, 366-367, 369*t*
  por espécies inorgânicas, 304-306, 311-312
  por cetonas, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  por grupo nitroso, 303-304*t*
  por grupo nitro, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
  por grupo nitrila, 366-367, 369*t*
  por misturas, 278-279, 312-313
  por núcleos, 134 (*veja também* Ressonância magnética nuclear)
  por sólidos, 393-395
  processos e relaxação, 128-130 (*veja também* Relaxação)
  taxa de, 324-325
Absortividade molar, ε, 134-135, 276-277*t*, 300
  efeito do índice de refração sobre, 278-279
Absortividade, *a*, 135-136, 276-277*t* (*veja também* Absortividade molar)
Abundância isotópica
  bromo, 450-451*t*
  carbono, 450-451*t*
  cloro, 450-451*t*
  hidrogênio, 450-451*t*
  nitrogênio, 450-451*t*
  oxigênio, 450-451*t*
  silício, 450-451*t*
Acelerador, como fonte de nêutrons, análise por ativação, 720-723
Acetilacetona, como reagente quelante, 209-210
Acetileno, temperatura da chama, 194-195*t*
Acetona, como solvente para regiões ultravioleta/visível, 310-311
Acetonitrila, como solvente, 378-379

ÁCIDO 1-pirrolidinocarboditióico, como agente de proteção, espectroscopia atômica, 207-208
Ácido 2,2-Dimetil-2-silapentano-5-sulfônico, sal de sódio, como padrão interno, NMR, 411-412
Acoplador em estrela, espectroscopia óptica, 171-172
Acoplamento
de vibrações moleculares, 344-345, 348-349, 388-389
Adição
circuito para, 71-72
propagação de erros em, 762-763*t*
Adsorção, interferência, GLC, 629-630
Aerossol, 189-191, 194-197
Agarose
eletroforese capilar em gel, 695-696
Agentes de liberação, espectroscopia de absorção atômica, 207-208
Agentes de proteção, espectroscopia de absorção atômica, 207-208
Água
como solvente, regiões UV/visível, 310-311*t*
papel
no funcionamento de um eletrodo de vidro, 532
como moderador de nêutrons, 720-722
polaridade, 655-656
Ajuste, espectroscopia de absorção, 136-137
Alargamento da linha, 185-188
de espectros de NMR, 405, 418-419, 430-431
Alargamento de banda extra-coluna, cromatografia líquida, 643-645, 648-649
efeito (H_{ex}) sobre a altura do prato, 643-645
Alargamento de zona
cromatográfica, 599-601
e eficiência da coluna, 602-603-608
eletroforese capilar, 688-689
extra-coluna, HPLC, 643-645, 648-649
fatores que afetam, 605-606
FIA, 735-736
SFC, 680-681
Alargamento Doppler, 186-188, 201-202
Alargamento por pressão, espectros ópticos, 186-187
Alça (*loop*) de amostragem, 622-623, 646-647, 733-734
Alcanos, absorção da radiação eletromagnética por, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Alcenos, absorção da radiação eletromagnética por, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Alcinos, absorção da radiação eletromagnética por, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Alcoóis, absorção da radiação eletromagnética por, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Aldeídos, absorção da radiação eletromagnética por, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Alfa
decaimento, 714-715
partícula α, 714-715*t*
medida de, 719-720*t*
Algoritmo, 86-87
Alizarina granada R, como reagente fluorimétrico, 335-336
Altura do prato, *H*, 603-605, 612-613, 615*t*
cálculo de, 604-605
eletroforese capilar, 688-689
fatores que afetam, 606-608
quantidade da amostra e, 643-645
tamanho da coluna e, 641-645
TLC, 675
Alumina, como fase estacionária, HPLC, 647-648, 660-662
Alvo, em tubos de raios X, 252-253
Amido, absorção da radiação eletromagnética por grupos, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Amina, grupo
como auxocromo, 304-306
absorção no infravermelho, 366-367, 369*t*
Amônia,
sondas sensíveis a gás, 541-542*t*, 543
como fluído supercrítico, 678-679*t*
Amostra e suporte
circuito, polarografia Tast, 585-586
Amostra
aplicação, cromatografia em camada delgada, 672-674
divisor de, GLC, 622-623, 629-630
estatística, 753-754
rotação da, espectrometria de NMR, 405, 422
sistema de entrada, para espectrômetro de massa, 236-237, 456-459
sistema de iluminação, espectroscopia Raman, 389-391
tamanho da, e eficiência da coluna, HPLC, 643-645
volume da, efeito sobre dispersão, FIA, 736
Amostra, sonda
espectrômetro de massa, 456-457
espectrômetro de NMR, 422
Amostrador
com bombas reversíveis, 739-740
tipo seringa, 646-647, 739-740
Amostragem
automação de, 739-740
do sinal de áudio, FT NMR, 422-423
em analisadores em fluxo contínuo, 733-734
espectroscopia de plasma, 216-217
fibra óptica, espectroscopia Raman, 391-392
por laser pulsado, para ICPMS, 243-244
Amostras, injeção
coluna cromatográfica, 615-616
eletroforese capilar, 690-692
espectroscopia de emissão ICP, 216-217
FIA, 733-734
GLC, 622-623
HPLC, 646-647
TLC, 672-674
Amostras, manuseio e preparação
espectrometria atômica, 208-211, 228-229
espectroscopia de NMR, 424-425
espectrometria no infravermelho, 363-364
espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 480-481
SEM, 489-490
TLC, 672-674
Amostras-padrão, para espectroscopia de arco/faísca, 231-232
Amperostato, 69-70
Ampliação, (*M*), SEM, 489
Amplificação
da luz, em *lasers*, 141-145
de sinais de transdutores, 65-70
química, 229-230
transistor de junção bipolar, 51-52
Amplificador
com trava de fase, 105-107
instrumentação, 103-104
lock-in, 105-107
modulador, 104-105
sintonizador, 105-107
Amplificador diferencial, 67-68, 330-331
para redução de ruído do transdutor, 103-104
Amplificador-regulador de tensão não-invertido, 70-71
Amplificador tipo chopper, para redução de ruído, 104-106
Amplificadores operacionais, 61-73
características gerais, 61-62
dependência da freqüência, 64-65
ganho de potência, P_o/P_i, 65-66
incorporação de circuitos, 62, 64-66
símbolos para, 61
Amplitude de modulação, 48
Amplitude, *A*,
da radiação eletromagnética, 116-120
das vibrações moleculares, 343-344
de correntes senoidais, 39-40
de uma onda, E_0, 386-388
Analisador
de filme seco, 744-745, 747*t*
de massa, 237-242, 455-456, 458-462
de setor magnético, espectrômetro de massa, 241-242, 458-459, 634-635
de varredura rápida, 740-744
elementar automatizado, 743-744
íon secundário
espectrometria de massa, 446-447*t*, 486-487
para espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 491-493
microssonda, 272-273
óptico multicanal, 163-165
para espectrômetro de massa, 458-468
para microscopia eletrônica, 480-482
varredura rápida por centrifugação, 740-743
varredura rápida por centrifugação, 740-743
Análise
por ativação não-destrutiva, 723-725
por ativação, 714
Analisador
de filme seco, 744-745, 747*t*
de massa, 237-242, 455-456, 458-462
de setor magnético, espectômetro de massa, 241-242, 458-459, 634-635
de varredura rápida por centrifugação, 740-743
de varredura rápida, 740-744
óptico multicanal, 163-165
Analisador de altura de pulsos
para partículas α, 719-720
para raios X, 262, 264-265
Analisador eletrostático, ESA, espectrômetro de massa, 241-242
Analisador multielementos simultâneo, 219-220 (*veja também* Instrumentos multicanal)
Analisadores
discretos, 471-472, 731-744
em fluxo contínuo, 730-732
Análise coulométrica, 552 (*veja também* Titulações coulométricas, Coulometria potenciostática)
Análise cromatográfica
método de normalização da área, 617-618
Análise de ativação por nêutrons, 714, 720-725
exatidão de, 725
métodos, 723-724
sensibilidade de, 725
teoria de, 722-723
Análise de superfície, 476, 497-499
por espectrometria de massa, 250-251
por espectroscopia eletrônica, 477-487
Análise elementar
automatizada, 743-744
por espectrometria de massa, 250-251, 472-473
por espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 481-482
por NMR, 426-427
Análise em fluxo contínuo não-segmentado, 731-732 (*veja também* Análise por injeção em fluxo)
Análise enzimática, automatizada, 742-743
Análise espectrofotométrica 135-136 (*veja também* Análise por absorção)
derivada, 313-314
efeito do ruído instrumental sobre a precisão de, 280-286
ultravioleta/visível, 310-319
Análise fotométrica, 135-136 (*veja também* Análise por absorção)
Análise multielementar
espectroscopia de emissão, 229-230
ICPMS, 246-247
Análise orgânica
automatizada, 743-744
coulométrica, 559-560
fluorométrica, 335-336
quimiluminescente, 339
Análise polarográfica
ondas de oxigênio, 575-576
quantitativa, 587-590
Análise por injeção em fluxo, FIA, 731-740
detectores para, 576-577, 733-734
dispersão em, 735-736
instrumentação, 732-733
princípios de, 734-736
Análise por redissolução, 591-592
adsortiva, 591-592
anódica, 589-590
etapa de eletrodeposição, 590-591
eletrodo de filme de mercúrio, 591-592
voltametria, 589-593
Análise química
classificação dos métodos, 17
operações unitárias, 730-732*t*
seleção do método, 25-26
Análise térmica diferencial, DTA, 704-711
Analito, 17
concentração (c_M, c_S), em colunas cromatográficas, 615*t*
diluição, em colunas cromatográficas, 599-600
Anfolito, 698-700
Ângstrom, Å, unidades, 116-117
Ângulo
de precessão, 403-404
mágico de rotação, 431-432
Ângulo de fase, ϕ
da radiação eletromagnética, 118-120
de correntes senoidais, 40-41
Ânions
absorção no UV/visível por, 304-306
ordem de eluição, cromatografia iônica, 665-666
Anisotropia magnética, e deslocamento químico, 413-414, 431-432
Ânodo, de célula eletroquímica, 504-507, 509-510, 526-527, 544-545
Antilogaritmo
geração de, 71-73
propagação de erro em, 762-763*t*
Antimoneto de índio, como detector piroelétrico, 352, 355-356
Anti-Stokes
deslocamentos, Espectroscopia Raman, 385-386
Antraceno, espectro de excitação do, 331
Aprisionamento de íons, 461-463
Aproximações sucessivas, conversor analógico digital, ADC, 84-85, 86
Aquecimento Joule, eletroforese capilar, 689-690
Ar, como oxidante, espectroscopia atômica, 194-195*t*
Área 47-48, MRI, 435-437
Arestas de absorção, 254-256, 267-268
Argônio
como gás de arraste, GLC, 621-622
como gás de purga, análise termogravimétrica, 705-706
Aritmética, binária, 78-81
Arrancamento de partículas, 192-193
em perfil de profundidade, análise de superfície, 477-478, 486-487
Arranjo de diodos, instrumentos
para /GC, 627
para espectroscopia de absorção, 163-165, 288-290, 295-297
para HPLC, 650
Arranjo de fotodiodos (PDA), detector, 163-165
Arranjos, de dados, 106-107
Aspiração, 190-191
Atenuador, 288-290, 330-331, 356-357
Aterramento, para redução de ruído, 37-38
Atividade, *a*, 769
efeito sobre os potenciais de eletrodo, 502, 506-507, 511-512, 515-516, 538-539, 545-546
Atividade, *A*, dos radionuclídeos, 716-717
Atomização, 182, 188-189, 190*t*, 194
em fonte de ICP, 217-218
por chama, 189-190*t*, 194, 197-198
plasma de descarga de emissão GD, 189-190*t*, 249-250
Atomização de amostras, espectroscopia atômica, 188-193
Atomização por vapor frio, do mercúrio, 200-201
Atomizador eletrotérmico, espectroscopia atômica, 197-201
Atomizadores
para espectrometria de massa, 236-237, 242-243
para espectroscopia atômica, 196-197
Atraso por atrito, de íons, 688-689
Auger
emissão, 269-270, 481-482
espectroscopia eletrônica, AES, 477-478*t*, 483-487
microssondas, 485-486
Auto-absorção
da fluorescência, 329-330
em lâmpada de cátodo oco, 205-207
espectroscopia atômica, 226-227
Auto-extinção, de fluorescência, 329-330
Automação
de amostragem, 739-740
de análises, 730
analisadores de fluxo contínuo, 731-732 (*veja também* Análise por injeção em fluxo)
filmes multicamadas, 744
vantagens e desvantagens, 730-732
de instrumentos, 95-96, 359-360
de sólidos, 740-743

Auxocromo, 304-306
Azida, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 304-306

Balança, para termogravimetria, 704-705
Banda
  alargamento, 599-601 (*veja também* Alargamento de zona)
  cromatográfica, 598-599
  de absorção, 133-134 (*veja também* Espectros de bandas)
  de condução, 146-147
  de valência, 146-147
  óptica, 148-149
Bandas do cianogênio, espectroscopia de emissão, 230-231
Bandas laterais, em espectros de NMR, 422
Bandas laterais de rotação, espectroscopia de NMR, 422
Barn, b, 722-723
Barramento, computador, 88-89
Barramento de controle, do computador, 89-90
Baud, 89-90*t*
Becquerel, Bq, 716-717
Benzeno
  como solvente, 310-311, 364-365, 378-379
  efeito dos substituintes sobre a fluorescência de, 327-328*t*
Benzoína, como reagente fluorimétrico, 335-336*t*
Beta
  decaimento, 715-716
  partícula, 714-715*t*
    medida de, 719-720
Binnig, G., 491-493
Binnig/Rohr, microscópio, 491-493
Bioluminescência, 337-338
Biossensor, 541-542
Bit mais significativo (MSB), em numeração binária, 80-81, 84-85
Bit menos significativo (LSB), numeração binária, 80-81, 84-85
Bit, 22-24, 80-81, 86-87
Blindagem
  de núcleos, espectroscopia de NMR, 412-413
  para redução de ruído, 103-104
Blindagem diamagnética, espectroscopia de NMR, 412-413
Bloch, F., 399
Bobina
  primária, do transformador, 52-54
  secundária, transformador, 52-54
  Tesla, 215-217
Bobina transmissora/receptora, espectrômetro de NMR, 419-421, 422
Bobinas de homogeneização, espectrômetro de NMR, 422
Bobinas do transformador, 52-54
Bolômetro, 168-170, 351-352
Bomba
  peristáltica, analisador em fluxo contínuo, 732-733
  pneumática, para HPLC, 645-646
  recíproca, HPLC, 645-646
Bombardeio com átomos rápidos (FAB), fontes
  para eletroforese capilar, 692-693
  para espectrômetro de massa, 446-447*t*, 455-456
Bombas de deslocamento, para HPLC, 645-646
Bombeamento, ativação por laser, 141-144
  eletroosmótico, 698-700
Borbulhamento, 575-576, 644-645
Boxcar
  integrator, 108-109
  promediação, 107-108
Bremsstrahlung, 252-253
Briquete, de amostras, 229-230 (*veja também* Pellet)
Bromo
  abundância isotópica, 450-451*t*
  efeito sobre fluorescência, 325-327
  titulações amperométricas, 578-579
Buraco (*veja* Vacância)
Bus, computador (*veja* Barramento)
Byte, 86-87

Calibração de placa, espectrógrafo, 229-230
Califórnio-252, como fonte de nêutrons, 722-723
Calorimetria diferencial exploratória
  DSC, 704-705, 712-713
  compensação de potências, 710-711
Camada de depleção, em diodo semicondutor, 49, 163-165
Camada de difusão de Nernst, 573-574
Camada de espalhamento, analisador de filme seco, 744-745
Camada de medida, analisador de filme seco, 744-745
Camada dupla, 503-504
Camada elétrica dupla
  em eletroforese capilar, 689-690, 694-695
  na superfície do eletrodo, 503-504
Camada reagente, analisador de filme seco, 744-745
Câmara de ionização, 261-262
  para detecção de partículas α, 719-720
Câmara de ionização, região, de transdutor a gás, 261-262
Caminho óptico, *b*, 135-136, 276-277*t*
  cálculo, espectrometria de absorção no infravermelho, 364-365
Campo elétrico, *y*, da radiação eletromagnética, 118-120
Campo ligante, intensidade, 307-309*t*
Campo magnético, *B* (anteriormente H), 400-402, 459-460
  absorção em, 134 (*veja também* Espectroscopia de ressonância magnética nuclear)
  níveis de energia em, 400-401
Canal
  do dispositivo MOSFET, 52-53
  do seletor de altura de pulsos, 263-264
Canhão de elétrons, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 483-485, 489
Canhão de íons
  para análise de superfície, 477-478, 486-488
  para espectrômetro de massa, 484-485
Capacitância, *C*, em circuitos elétricos, 41-42
Capacitores, em circuitos elétricos, 41-42
Capeamento, empacotamentos de fase-ligada, 653-654
Captura
  de nêutrons, 722-723
  eletrônica, 254-256, 715-716
  K, 254-256, 715-716
Características do modo de varredura, AFM, 494-496
Carbonila, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Carbono
  abundância isotópica, 450-451*t*
  análise automatizada para, 743-744
  pirolítico, 197-198
Carbono-13, NMR, 399-400, 427-433
Carboxila, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Catarômetro, 625-626
Cátions, ordem de eluição, cromatografia iônica, 664-665
Cátodo, da célula eletroquímica, 504-505, 509-510, 544-545
Cauda, do pico cromatográfico, 603-604, 629-630, 673-675
Celas (*veja* Células)
Célula
  fotovoltáica, 161-162
  galvânica, 504-505 (*veja também* Célula eletroquímica)
  sensora, 359-360
Célula analisadora de aprisionamento de íons, espectrômetro de massa com FT, 463-464
Célula de detecção
  amperométrica, para HPLC, 651-652
  fotômetro não-dispersivo, 357-359
Célula eletroquímica, 501-507
  ânodo, 504-507, 509-510, 526-527, 544-545
  condução em, 502-503
  eletrolítica, 504-505
  galvânica, 504-505
  junção líquida, 504-505
  polarização de adsorção, 520-521
  sobrepotencial, 520-521
  polarização de dessorção, 520-521
  polarização de, 516-522
  potenciais de junção em, 504-505
  potencial de, 507-508 (*veja também* Potencial de célula, Equação de Nernst)
  representação esquemática de, 505-506
  reversibilidade, 504-505
  transferência de carga, 516-517
  transferência de massa em, 504-505 (*veja também* Transferência de massa)
  variações de energia livre em, 507-508
Células
  analisador de aprisionamento de íons, 463-464
  coulométricas, 558, 561-562
  de camadas de barreiras, 161-162
  de dados, 749-751
  de sílica, 159 (*veja também* Quartzo)
  de vidro, para espectroscopia de absorção, 159 (*veja também* Cubeta, Cela)
  do *chip* de memória, 86-87
  eletrolíticas, 504-505 *Veja também* células eletroquímicas
  não-polarizada, 519-520
  para análise por fluorescência, 331-332
  para coulometria potenciostática, 558
  para detecção de fótons, 161-162 (*veja também* Detector)
  para espectrometria de absorção no IR, 363-364
  para espectroscopia óptica, 139 (*veja também* Cubeta)
  para espectroscopia Raman, 391-392
  para medida de pH, 530-532
  polarizada ideal, 519-520
  reversível, 504-505, 573-574
Células de quartzo, para espectroscopia óptica, 159, 287-288
Células de sílica fundida, para espectroscopia óptica, 159, 287-288
Cetonas, absorção da radiação eletromagnética por, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Chama
  de hidrogênio, temperatura da, 194-195*t*
  perfis, 195-196
  zona de combustão primária, 195-196
Chamas
  estrutura de, 195-196
  reações em, 194-195
  temperature das, para espectroscopia atômica, 194-195
  velocidade de queima, 195-196
Chaveamento, com amplificador operacional, 73
Chip de memória, 89-90
Cianeto de hidrogênio, sondas sensíveis a gás, 541-542*t*
Ciclohexano, como solvente
  região infravermelha, 364-365
  região UV/visível, 316-317*t*
Cilindro de Wehnelt, 483-485
Circuito
  comum, amplificador operacional, 61-62
  em paralelo, 34-36
  equivalente, 36-37
  integrado, 48
  inversor, 64-65
  seguidor de voltagem, 65-67, 351-352
Circuito em série
  cc, 34-35
  RC, 41-48
Circuitos
  amplificador operacional, 62, 64 (*veja também tipos específicos*)
  chaveamento, 73
  corrente alternada, ca, 39-48
  corrente contínua, cc, 34-40
  flip-flop, 81-82
  ca, 40-48
  cc, 34-40
Circuitos *RC*, 41-48
  como filtros, 45-46
  constante de tempo, 42-43
  de resposta, a sinais senoidais, 43-44
  deslocamentos de fase em, 42-44
  efeito de entradas pulsadas sobre, 47-48
  impedância em, 44-45
Círculo de Rowle, 221-222
Cloreto de dansila, como reagente fluorimétrico, 650-651
Cloreto de metileno, como solvente, 378-379*t*
Cloro, abundância isotópica, 450-451*t*
Clorofórmio, como solvente, espectrometria no infravermelho, 363-364
Coadição, de dados, 106-107
Cobre(II), eletrodo de estado sólido para, 537-538*t*
Codificação
  binária, 22-24
  da informação, 18-19, 78-79
Código de máquina, 91, 93
Coeficiente
  de absorção de massa, μ_M, 255-257
  de atividade média, *f*, 769-770
  de atividade, γ_X, 769-771*t*
  de detecção, *c*, 716-717
Coeficiente de absorção linear, μ, espectroscopia de raios X, 255-257
Coeficiente de difusão
  cromatográfico, D_M, D_S, 605-606*t*, 607, 643-645
  eletroforético, 688-689
  eletroquímico, *D*, 553-554
  para fluidos supercríticos, 678-679*t*
Coeficiente de espalhamento, *s*, espectrometria de reflectância, 375-376
Coeficiente de extinção molar, 276-277*t* (*veja também* Absortividade molar)
  k, espectrometria de reflectância, 375-376
Coeficiente de extinção, *k*, 276-277*t* (*veja também* Absortividade)
Coeficiente de partição, *K*, cromatográfico, 601-602, 615*t*, 620-621, 630-631, 670-671
Coeficiente de seletividade, como figura de mérito, 25-26*t*
Coeficiente de seletividade, $K_{A,B}$, de eletrodos de membrana, 534-535
Coeficiente de variação, CV, 26-27, 749, 753-754
  como figura de mérito, 25-26*t*
Coeficientes de peso, 110-111
Coerência, da radiação eletromagnética, 122-123, 141-144
Coleta *off-line*
  de dados, 87-88
  SFC, 684-685
Coleta *on-line*
  de dados, 87-88
  SFC, 684-685
Colimador, 151-152
  para Raios X, 259-260
Colisões íons-moléculas, espectrometria de massa, 450-451
Colorímetro, 171-173
Coluna
  para cromatografia de fase ligada, 653-654
  para cromatografia por exclusão de tamanho, 669-670
  para GLC, 623-625, 628-633
  para HPLC, 646-649, 655-656
  com revestimento, cromatografia iônica, 647-648
Coluna cromatográfica, 598-599 (*veja também tipos específicos*)
  comprimento da coluna, *L*, 603-604, 615*t*
  diâmetro da coluna, efeito sobre o alargamento da banda, 607
  eficiência da coluna, 602-606*t*, 610-611, 642-645
    otimização da, 608, 610-611
  resolução, 609-610 (*veja também* Resolução)
Coluna cromatográfica, empacotamento
  efeito sobre o alargamento da banda, 607
  para HPLC, 643-645, 647-648, 669-670
Coluna tubular aberta
  GLC, 623-625, 628-629
  SFC, 680-681
Coluna tubular aberta de camada porosa (PLOT), cromatografia gás-sólido, 637-638
Coluna tubular aberta de parede revestida (WCOT), GLC, 628-631*t*
Coluna tubular aberta de sílica fundida (FSOT), GLC, 628-631*t*
Coluna tubular aberta de suporte revestido (SCOT), GLC, 628-630*t*
Colunas
  analíticas, HPLC, 646-647
  capilares, GLC, 622-625, 628-629
  de megadiâmetro, GLC, 629-630, 633

Colunas cromatográficas
  concentração do analito (c_M, c_S), 615*t*
  diluição do analito, 599-600
Colunas empacotadas
  eletrocromatografia, 699-700
  para cromatografia capilar, 698-700
  para cromatografia de exclusão por tamanho, 669-670*t*
  para cromatografia de partição, 653-654
  para cromatografia iônica, 665-666
  para GLC, 623-625, 629-631*t*
  para HPLC, 643-645, 647-648
  para SFC, 680-681
Combustível/oxidante, misturas para espectroscopia de chama, 194-195
Comparador, 73, 85
Compensação de carga, amplificador operacional, 61-62
Compilador, para computador, 91, 93
Complemento, do registrador do computador, 86-87
Complexação, em eletrodos de membrana, 530-531
Compostos aromáticos
  absorção da radiação eletromagnética por, 304, 305-306*t*, 366-367, 369*t*
  fluorescência por, 327
Compostos cristalinos, identificação de, por difração de raios X, 270-271
Compostos macrocíclicos, em membranas líquidas, 537-539
Compostos perfluorados, para calibração de espectrômetro de massa, 465-467
Comprimento da tubulação, efeito sobre dispersão, FIA, 736
Comprimento de onda
  dispersão, por monocromadores, 151-155
  inicial, para emissão de raios X, 257-258
  instrumentos dispersivos
    espectrometria de raios X, 257-258, 265-266
    espectroscopia de absorção, 292-294
    microscopia eletrônica de tunelamento, 490-491
  linhas de emissão de raios X, 253-254
  modulação, em espectrofotômetros, 314
  seleção, para espectroscopia óptica, 139, 148-159, 311-312
  λ, da radiação eletromagnética, 116-117
  programação, 91, 93
Computador, 24-25
  acumulador, 86-87
  aplicações, 94-99
  barramento de endereço, 88-89
  componentes, 88-92
  memória, 89-90
  modo operacional, 87-88
  redes, 97
  sistemas de busca
    para espectros de massa, 470-471
    para espectros infravermelhos, 369, 372
  sistemas de entrada/saída, 90-91
  tempo de acesso à memória, 89-91
  terminologia, 92
Concentração de reagentes, e concentração polarização, 521-522
Concentração micelar crítica, 700-701
Concentração, substituição por atividade, Equação de Nernst, 515-516
Concomitantes, da amostra, 28-30
Condução
  em células eletroquímicas, 502-503
  em eletrodos de membrana, 532-533, 535-536
  em semicondutores, 49, 263
Condução elétrica
  em membranas, 532-533, 535-536
  em sólidos, 502-503
  em soluções eletrolíticas, 502-503
Condutância, *G*, 36-37
  medida de, 67
Condutor de luz, 636-637
Cone de aceitação, fibra óptica, 170-171
Cone de amostragem, ICPMS, 243-244
Configuração octaédrica, de complexos de elementos de transição, 306-307
Configuração quadrado-planar, de complexos de metais de transição, 306-307
Configuração tetraédrica, de complexos de metais de transição, 306-307
Conformador
  de sinal, 80-81
  eletrônico do sinal, 80-81
Conjugação, efeito sobre espectros de absorção, 303-304
Conjunto alavanca/ponta, AFM, 494-496
Constante
  de acoplamento, J, 414-417
  de blindagem magnética, σ, Espectrometria de NMR, 410-412
  de Boltzmann, *k*, 400-402
  de capilaridade, DME, 582-583
  de decaimento, I, 716-717
  de distribuição, *K*, 601-602 (*veja também* Coeficiente de partição)
  de força, *k*, 344-345
  de ligação químicas, 347
  de Planck, *h*, 41-42, 252-253
  de tempo, em circuitos *RC*, 42-43
Contador
  binário, 80-81
  de cintilações tipo poço, 720-722
  de cintilações, 719-720
  de coincidências, 719-720
  de pulsos, 82-84
  para espectrômetro de raios X, 265-266
  digital de dados, 22-24
  eletrônico, 78-79, 265-266
Contador proporcional
  para partículas α, 719-720
  para partículas β, 719-720
  para raios X, 261-262
  região, transdutor a gás, 261-262
Contadores, 259-261 (*veja também* Tubo Geiger)
  cintilação, 263 (*veja também* Detectores de cintilação)
  decimais, 82-84
  para espectrômetro de raios X, 259-264
Contagem de elétrons, 481-482
Contagem de fótons, 196-170
  espectroscopia de raios X, 259-261
  espectroscopia UV/visível, 169-170
Contagem de pratos, *N*, 603-604 (*veja também* Número de pratos teóricos)
Contagem de pulsos no tempo, 171-172
Contaminação entre amostras, FIA, 730-732
Contaminação, e análise de superfície, 477-478
Contra íon, cromatografia de partição, 659-660
Contra-eletrodo, 558, 651-652
  coulometria potenciostática, 558
  eletrólise potenciostática, 555-556
  voltametria de varredura linear, 567, 569-570
Controle de disparo, para osciloscópio, 55-56
Convecção
  perfil de concentração, FIA, 735-736
  transporte de massa em solução por, 504-505, 521, 571-572, 735-736
Convenções de sinal
  para potencial de meia-célula, 510-511
  para potenciometria direta, 543-544
Conversão
  entre domínios, 19-21
  externa, desativação por, 325-327
Conversão interna
  nuclear, 715-716
  relaxação por, 325-326, 328-329, 334-335
Conversor analógico digital, ADC, 37-38, 78-79, 84-85, 90-91, 164-166
Conversor de domínio de dados, 18-19
Conversor digital-analógico, DAC, 84-85, 90-91, 493-495
Coolidge, tubo de raios X, 257-258
Correções da radiação de fundo
  Zeeman, AAS, 204-206
Corrente constante
  coulometria, 552 (*veja também* Titulações coulométricas)
  eletrólise, 554-555
  fontes, 69-70 (*veja também* Amperostato)
Corrente contínua, 34-40
  circuitos e medidas, 34-39-40
  em células eletroquímicas, 502-503, 506-507
Corrente
  de anel, 413-414
  de difusão, i_d, 553-554, 582-583
  de entrada, transistor de junção bipolar, BJT, 50-51
  de tunelamento, STM, 491-493
  do condensador, em DME, 582-583
  limite, i_l, 570-571, 573-574, 582-583
  residual, 134-135, 159-160, 163-164, 169-170, 282-283
  em onda polarográfica, 496, 498

Biblioteca Central/UEPB

Corrente de base, I_B, transistor de junção bipolar, 52-53
Corrente imagem, ressonância ciclotrônica de íons, 463
Corrente máxima, em ondas polarográficas, 584-585
Corrente variável
  coulometria, 559-560, 749
Corrente, *i*, 41-42
  alternada, 39-48
  base, BJT, 52-53
  capacitor, 463
  carga, 503-504 (*veja também* Correntes de carga)
  coletor, BJT, 52-53
  controle de, com amplificador diferencial, 69-70
  de realimentação, 62, 64
  efetiva, i_{rms}, 40-41, 101-102
  em células eletroquímicas, 502-503, 516-522
  em semicondutores, 49, 163-165, 263
  faradaica, 503-504, 584-587
  imagem, ressonância ciclotrônica de íons, 463
  medida de, 37-39, 47-48, 65-66
  polarográfica, 581-582 (*veja também* Onda polarográfica)
  residual, 134-135, 582-583
  senoidal, 39-40
  tunelamento, STM, 492-493
  voltamétrica, 573-574
Corrente/voltagem, relações
  em células eletroquímicas, 518-519, 552-553, 581-582
  em circuitos *RC*, 41-44
  para diodo semicondutor, 49-50
  voltametria, 573-576, 581-584
Correntes alternadas
  circuitos, 39-42
  em células eletroquímicas, 504-505
Correntes de carga
  em células eletroquímicas, 503-504
  em DME, 582-583, 586-587
  em ultramicroeletrodos, 593
Correntes diamagnéticas, molecular, 412-413
Correntes não-faradaicas, 503-504
  polarografia, 582-587
Correntes residuais térmicas, 163-164
Coulomb, C, 556-557
Coulometria amperostática, 557-558 (*veja também* Titulações coulométricas)
Coulometria, 552-564
  amperostática, 552 (*veja também* Titulações coulométricas)
  análise por redissolução, 589-593
  de corrente variável, 559-560, 749
  potenciostática, 557-561
Coulometria amperostática, 557-558 (*veja também* Titulações coulométricas)
Cristais semicondutores
  dopagem, 49
Cristais, difração de raios X por, 257-261*t*
Cristal monocromador, 259-260, 480-481
Cristalização
  em eletrodos de membrana, 530-531, 535-536
  em polímeros, 706-708
Cromatografia, 598-601*t* (*veja também tipos específicos*)
  adsorção, 599-601*t* (*veja também* Cromatografia líquido-sólido)
  alargamento de banda em, 599-601 (*veja também* Alargamento de zona)
  bidimensional, 675-676 (*veja também* Cromatografia em camada delgada)
  de exclusão de íons, 668-669
  de fase gás-líquido, 599-601*t*
  de fase ligada, 653-654
  de fase líquida ligada, 599-601*t*
  de fase normal, 653-654
  de fase reversa, 653-654, 659-660
  de par iônico (PC), 659-660
  de par iônico, 653-654, 659-660
  de pareamento de íons (PC), 659-660
  de partição, 599-601*t*, 641-642, 653-660
  detectores para, 576-577, 623-629, 648-654
  em papel, 672
  empacotamentos para, 653-656
  interface com espectrometria de massa, 634-635
  linear, 601-602
  líquido-líquido, 599-601*t*, 644-645, 653-654
  líquido-sólido, 599-601*t*, 641-642, 660-662
  otimização da eficiência da coluna para, 608
  problemas gerais de eluição, 613-614
  qualitativa, 615-616
  quantitativa, 615-616
  seleção de colunas para, 655-656
  teoria da velocidade da, 604-605
  tempo de retenção ajustado, t'_R, 615*t*, 633-634
Cromatografia capilar eletrocinética micelar, MECC, 687, 698-700
Cromatografia em camada delgada, TLC, 660-662, 672-676
  bidimensional, 672, 675-676
  qualitativa, 675
  quantitativa, 675-676
Cromatografia em fluído supercrítico, SFC, 598-601*t*, 678-683
  comparação com outros métodos de coluna, 680-681
Cromatografia em gel, GC, 641-642, 670-672 (*veja também* Cromatografia por exclusão de tamanho)
Cromatografia gás-líquido GLC, 599-601*t*
  detectores para, 623-629
  efeito da velocidade de fluxo sobre, 621-625
  efeitos da polaridade em, 630-631
  fase estacionária para, 628-631
  instrumentação, 621-629
  interface
    com espectrometria de massa, GC/MS, 470-471
    com espectroscopia no infravermelho, GC/FTIR, 636-637
  qualitativa, 633
  quantitativa, 633-634
Cromatografia gasosa /espectrometria de massa, GC/MS, 470-471, 634-637
Cromatografia gasosa /GC, 598-601*t* (*veja também* Cromatografia gás-líquido, Cromatografia gás-sólido)
Cromatografia gasosa/espectroscopia no infravermelho, GC/FTIR, 636-637
Cromatografia gás-sólido GSC, 599-601*t*, 620, 637-638
Cromatografia iônica
  trocadores aniônicos, 656-657
  ânions, ordem de eluição, 665-666
Cromatografia iônica IC, 599-601*t*, 641-642, 662-669
  em coluna única, 666-668
  empacotamentos para, 665-666
  equilíbrio em, 664-665
Cromatografia líquida, 598-601*t* (*veja também* Cromatografia líquida de alta eficiência)
  Alargamento de banda extra-coluna, 643-645
Cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, 641-642 (*veja também tipos específicos*)
  alargamento de banda extra-coluna em, 643-645
  colunas para, 642-643, 646-649
  detectores para, 291-293, 648-654
  eficiência da coluna para, 642-643
  fases móveis para, 654-655, 657*t*
  instrumentos, 644-646
Cromatografia líquida/espectrometria de massa, LC/MS, 470-471, 652-653
Cromatografia planar, 598-599 (*veja também* Cromatografia em camada delgada)
Cromatografia por exclusão de tamanho, 599-601*t*, 641-642, 668-672
  empacotamento de colunas para, 668-670*t*
Cromatograma, 599-601
Cromóforo
  grupo azo, 303-304*t*
  grupo nitrato, 303-304*t*
Cromóforos, 300-301
  efeito da conjugação sobre absorção, 303-306*t*
  região ultravioleta/visível, 300-301, 303-304*t*
Cruzamento intersistema, relaxação por, 325-327, 329-330, 334-337
Cruzamento, do feixe de elétrons, 483-485
Cubetas
  cuidado e manuseio, 287-288, 311-312
Cunha
  óptica, 288-290, 359-360

de interferência, 150-151 (*veja também* Cunha óptica)
Curie (Ci), 716-717
ponto de, de materiais piroelétricos, 169-170, 352
Cursor, de potenciômetro, 35-36
Curva
analítica, 28-30
de decomposição térmica, 704-705 (*veja também* Termograma)
de trabalho, 28-30
Curva corrente/voltagem, para diodo semicondutor, 49-50
Curva de erros de distribuição normal, 749-751, 755
Curvas de calibração, 28-30
determinação por mínimos quadrados, 763-764
para análise cromatográfica, 616-617, 670-671
para cromatografia de exclusão por tamanho, 670-671
para espectroscopia óptica, 209-210, 218-219, 225-227, 311-312, 372-373
para ICPMS, 242-243
para medidas potenciométricas diretas, 546-547
para voltametria, 587-589
Czerny-Turner, monocromador, 152, 202-204

1,4-Dioxano, como solvente
região infravermelha, 364-365, 378-379
regiões ultravioleta/visível, 310-311
Dados
agrupamento de, 755-756
agrupamento, 755-756
armazenamento, 97
avaliação, 749-751
digitais paralelos, 23-24
população, 753-754
seriais codificados em binário, 22-24
Dalton, Da, 235-236
Debye-Hückel, equação, 769-770
Debye-Scherrer, câmera de pó, 270-271
Decaimento
alfa, 714-715
beta, 715-716
constante de, l, 716-717
radioativo, 714-715 (*veja também* Radioatividade)
Decaimento livre de indução (FID), FT NMR, 405-407, 419-421
Decaimento radioativo, processos, 714-715
Decibel, dB, 46-47, 64-65
Degenerescência, de estados quânticos, 265-266
Delocalização, de elétrons, 300-304
Demodulador sincrônico, para amplificador *lock-in*, 106-107
Densidade de corrente, 521-522
Densidade eletrônica, de orbitais *d*, 306-307
Densidade óptica, 276-277*t* (*veja também* Absorbância)
Densidade, de fluídos supercríticos, 678-679*t*
Densitômetro, para TLC quantitativa, 675-676
Derivação
na coluna, CE, 692*t*
pós-coluna, CE, 692*t*
cromatografia de partição, 653-654, 659-660
Desacoplamento de banda larga, NMR de Carbono-13, 429-430
Desacoplamento de prótons, 418-420, 429-430
Desacoplamento de spins, espectros de NMR, 418-420
Desacoplamento dipolar, ^{13}C NMR, 430-431
Desacoplamento fora de ressonância, NMR de carbono-13, 429-430
Desacoplamento heteronuclear, Espectroscopia de NMR, 419-421, 429-430
Desacoplamento homonuclear, espectroscopia de NMR, 419-420
Desacoplamento pulsado, de espectros de NMR de carbono-13, 429-430
Desacoplamento, de prótons e ^{13}C, 418-420, 429-430
Desdobramento spin-spin, em espectros de NMR, 410-412, 414-416
Desdobramento, de orbitais *d*, 306-307
padrão de desdobramento, Zeeman, 205-206
Desestabilização, de orbitais *d*, 306-307
Deslocamento batocrômico, de espectros de absorção, 302-306
Deslocamento hipsocrômico, de espectros de absorção, 302-303
Deslocamento para o azul, de espectros de absorção, 302-303
Deslocamento para o vermelho, de espectros de absorção, 187, 302-303
Deslocamento por desblindagem, em espectros de NMR, 413-414
Deslocamento químico
em espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 481-483
em espectroscopia NMR, 410-413, 415-416*t*, 418-419
Deslocamento químico
anisotropia, 413-414, 430-431
parametro, δ, Espectroscopia de NMR, 412-413
Deslocamento Stokes, 134, 322-325
em espectroscopia Raman, 385-386
Deslocamentos
anti-Stokes, Espectroscopia Raman, 385-386
Deslocamentos Raman e picos de infravermelho, 369, 372
Despolarização, de um eletrodo, 578-579
Dessolvatação, em chamas, 194-195
Dessorção por campo (FD), fonte, espectrometria de massa, 446-447*t*, 453-454
Dessorção por laser (LD), fonte, espectrômetro de massa, 453-454
Dessorção por plasma (PD), fonte, espectrômetro de massa, 446-447*t*
Dessorção/ionização com laser auxiliada por matriz (MALDI), fonte, espectrometria de massa, 446-447*t*, 453-454
Desvio da média, 753-754
Desvio-padrão absoluto, como figura de mérito, 25-26*t*, 27
Desvio-padrão da amostra, *s*, 753-754
Desvio-padrão da população, σ, 753-754
Desvio-padrão relativo, RSD, 100-101, 753-754
como figura de mérito, 25-26*t*, 27*t*
Desvio-padrão, σ, 749
como medida
de eficiência da coluna, 604-605 (*veja também* Eficiência da coluna)
do sinal com ruído, 100-101
da contagem de dados, análise radioquímica, 717-720
da média, 26-27*t*
da transmitância, s_T, 281-282
de resultados calculados, 762-763
em concentração, σ_c, espectrometria de absorção, 281-282
método de mínimos quadrados, 763-764
Desvios instrumentais, da lei de Beer, 278-281
Desvios químicos, Lei de Beer, 278-279
Detecção
de fluorescência por laser, CE, 692
do sinal, FT NMR, 422-423
eletrônica, SEM, 489
indireta da absorbância, 692
indireta da fluorescência, CE, 692
Detecção fotográfica
espectroscopia de raios X, 259-261, 270-271
espectrometria de emissão, 173-174, 229-231
espectrometria de massa, 237-239, 241-242, 249-250, 459-461
espectroscopia óptica, 163-165
Detecção na coluna, eletroforese capilar, 690-692
Detector, 23-24, 139
cintilação, 237-239, 263
de eletronebulização, 692-693
fotográfico, 229-230, 270-271
fóton, 259-261
lentes térmicas, CE, 692*t*
para /GLC, 623-629
para análise em fluxo contínuo, 733-734
para coulometria, para HPLC, 651-652
para cromatografia iônica, 662, 666-668
para eletroforese capilar, 690-695
para espectrometria no infravermelho, 160-161 (*veja também* Radiação infravermelha)
para espectrômetro de massa, 237-238, 241, 458-462
para espectrômetro de NMR, 422-425
para espectroscopia de emissão, 221-222, 229-230
para FIA, 733-734, 736-737
para HPLC, 291-293, 648-654
para microscopia eletrônica de varredura, 490-491
para microscopia eletrônica, 480-482
para SFC, 680-681
polarográfico, para HPLC, 651-652
potenciométrico, CE, 692*t*
quântico, 160-161
seletivo ao elemento, HPLC, 649-650*t*
sensível a massas, GLC, 625-626
Detector amperométrico
CE, 692
condutividade, 692
HPLC, 651-652
Detector de absorbância no infravermelho
GLC, 628-629, 636-637
HPLC, 649-650*t*
SFC, 680-681
Detector de absorção no ultravioleta
para HPLC, 291-293, 649-650
para SFC, 680-681
Detector de aprisionamento de íons, ITD, espectrômetro de massa, 634-635
Detector de atividade óptica, HPLC, 649-650*t*
Detector de bobina única, no espectrômetro de NMR, 422
Detector de bobinas cruzadas, espectrômetro de NMR, 422
nebulizador de fluxo transversal, espectroscopia atômica, 190-191, 216-217
Detector de captura de elétrons, (ECD), GLC, 626-627
Detector de condutividade
para cromatografia iônica, 662, 666-667
para eletroforese capilar, 692
para HPLC, 649-650*t*
Detector de condutividade térmica com filamento único modulado, GLC, 625-626
Detector de condutividade térmica, TCD
para análise elementar automatizada, 743-744
para GLC, 625-626
Detector de espalhamento de luz por evaporação (ELSD), HPLC, 650-651
Detector de estado sólido, para contagem de partículas α, 719-720
Detector de fluorescência
cromatografia, 322-323
eletroforese capilar, 322-323, 690-692
para analisador de filme seco, 744
para FIA, 733-734
para HPLC, 649-650*t*
para SFC, 680-683
para TLC, 673-675
Detector de fotoionização
GLC, 628-629
HPLC, 649-650
Detector de germânio, para raios X, 263-264
Detector de ionização por chamas, FID
GLC, 624-625
SFC, 680-683
Detector de lítio difundido, para raios X, 263
Detector de massa, GC, 634-635
Detector de propriedades do soluto, HPLC, 648-649
Detector eletroquímico
CE, 692*t*
para eletroforese capilar, 692
para FIA, 733-734
para HPLC, 649-650*t*, 651-652
Detector espectrofotométrico, FIA, 733-734
Detector espectrométrico, CE, 692*t*
Detector fotométrico de chamas, FPD
GLC, 627-628
SFC, 680-681
Detector radiométrico, para eletroforese capilar, 692*t*
Detector resolvido no tempo, espectroscopia óptica, 171-172
Detector termoiônico, TID
para cromatografia SCF, 680-681
para GLC, 627-628
Detector voltamétrico
cromatográfico, 576-577
FIA, 576-577, 736-737
Detectores
emissão atômica, AED
FIA, 733-734, 739-740
GLC, 627
Detectores com multiplicador de elétrons
espectrometria de massa, 237-239
espectroscopia eletrônica, 481-482
Detectores de fotoluminescência, para cromatografia líquida, 322-323, 650
Detectores de propriedades universais, HPLC, 648-649
Detectores para espectrometria de massa
cromatografia, 472-473, 628-629, 634-635, 649-650*t*, 652-653, 680-681
eletroforese capilar, 472-473, 692*t*, 693
Determinação estrutural por NMR de ^{13}C, 430
Diagrama
Bode, 46-47, 64-65, 104-105
de barras, 332-335
Diagrama de níveis de energia, 128-130, 182-186, 254-255
para moléculas fotoluminescentes, 323-324
Diálise, com FIA, 733-734
Diamagnetismo, 322-323
Diatomáceas, como suporte sólido, GLC, 628-630
Dielétrico, 41-42, 148-149
Dietilditiocarbamato, complexação com, 311-312
Difenilcarbazona, como reagente quelante, 209-210
Difenilditiocarbazona, complexação com, 311-312
Diferenças, propagação de erro em, 762-763
Diferenciação, circuito para, 71-73
Difração
da radiação eletromagnética, 120-121, 151-152
de raios X, 257-258 (*veja também* Raios X)
Difusão
e FIA, 733-736
transporte de massa em solução por, 505-506, 521, 571-572
turbulência, 607
Difusão de gases, em FIA, 733-735
Difusão longitudinal, 606-607
cromatografia, 606-607
FIA, 735-736
termo, B/u, 606-607, 621-622
Difusão por turbulência, alargamento de zona por, 607
Difusão radial, FIA, 735-736
Diluição isotópica
ICPMS, 242-243, 248-249
radioquímica, 714, 725-727
Dimetilclorosilano, DMCS, para silanização de coluna de GC, 629-630
Dimetilformamida, como solvente, Espectrometria no infravermelho, 364-365
Dimetilglioxima, complexação com, 311-312
Dimetilsulfóxido, como solvente, 378-379
Dinodo, 162-163
Diodo, 49
Diodo de *laser* com distribuição de reflexões de Bragg (DBR), 147-148
Diodo de silício, como transdutor fotoelétrico, 161-162-165, 288-290, 650-651
Diodo emissor de luz, LED, 57-58, 81-82, 147-148
Diodo semicondutor, 48
curva corrente/voltagens para, 49-50
laser, 146-147
Diodo Zener, 54-57, 73
Dióxido de carbono
como fluido supercrítico, 678-679*t*, 680-681, 684-685
laser, 145-146, 350-351
sondas sensíveis a gás, 540-542*t*
Dióxido de enxofre, sondas sensíveis a gás, 541-542*t*
Dipolo alterações, e absorção no infravermelho, 343-344, 347-348
Dipolo induzido, no espalhamento da radiação, 386-388
Discriminador de altura de pulsos, 261-262
Discriminador, espectrômetro de raios X, 263-264
Dispersão, 365-366
anômala, 123-124
D, análise por injeção em fluxo, 735-736
da rede echelle, 156-157
da radiação eletromagnética, 123-124
de raios X, $d\phi/d\lambda$, 259-261
grande, FIA, 736
limitada, FIA, 736
linear recíproca, D^{-1}, 155-156
linear, D, do monocromador, 151-152, 154-155

média, FIA, 736-738
normal, 123-124 (*veja também* Dispersão)
por monocromadores, 151-152, 154-155
Dispersão angular, *dr/dλ*, do monocromador, 151-152, 154-155
Display de cristal líquido, LCD, 57-58
Displays alfanuméricos, para instrumentos, 55-58
Dispositivo de carga acoplada, CCD, espectroscopia óptica, 163-167, 222, 224
Dispositivo de injeção de cargas, CID, espectroscopia óptica, 163-167, 222
Dispositivo de transferência de carga, espectroscopia óptica, 161-162, 164-166, 222, 229-230
Dispositivos de saída, 24-25, 55-56 (*veja também tipos específicos*)
Dissociação, de moléculas excitadas, 325-327
Dissulfeto de carbono, como solvente, Espectrometria no infravermelho, 364-365, 378-379
Distribuição de altura de pulsos, transdutor de raios X, 263-264
Distribuição de Poisson, 717-718
Distribuição gaussiana
da altura de pulsos, detectores de raios X, 263-264
de erros aleatórios, 749-751
do pico cromatográfico, 601-604, 669-670
Ditizona, como reagente quelante, 209-210
Divisão
circuito para, 71-72
propagação de erro em, 762-763
Divisor de corrente, 36-37
Divisor de feixe
espectrômetro com transformada de Fourier, 176-177, 353, 355 (*veja também* Interferômetro de Michelson)
espectrômetro de feixe duplo, 288-290
Divisor de voltagem, 35-36, 555-556
DME, 566 (*veja também* Eletrodo gotejante de mercúrio)
Domínios
analógicos, 19-22, 78-79
de dados, 19-24, 34, 78-79
de tempo, 19-22, 78-79
digitais, 19-23, 78-79
elétricos, 19-21
não-elétricos, 19-20
Duane-Hunt, lei, 252-253
Duplicador de freqüências, da saída do laser, 148-149
Dureza da água, eletrodo de membrana para, 538-539*t*

Echelle, monocromador de rede, 155-156, 220-222, 224
Echellette, rede, 152-153
EDTA
como reagente de proteção, 207-208
como titulante, 315-316, 528-529, 578-579
Efeito
Bernoulli, 190-191
Compton, 715-716, 720-722
fotoelétrico, 126-127, 715-716
hiper-Raman, 397-398
Tyndall, 125-126
Efeito de reforço, Espectrometria de fluorescência de raios X, 269
do ambiente, NMR de alta resolução, 410-411
do átomo pesado, 325-327 (*veja também* Cruzamento intersistema)
Efeito Overhauser nuclear, Espectroscopia de NMR, 419-420, 429-430
Efeitos da concentração
sobre absorbância, 276 (*veja também* Lei de Beer)
sobre células eletroquímicas, 511-512 (*veja também* Equação de Nernst)
sobre intensidade da fluorescência, 329-330
sobre métodos potenciométricos diretos, 545-546
Efeitos da polaridade
cromatografia de partição, 654-656
espectroscopia de absorção, 302-303
GLC, 630-631
Efeitos da pressão, SFC, 679-680
Efeitos da volatilidade, AAS, 205-207
Efeitos de complexação
sobre ondas polarográficas, 583-584
sobre potenciais de eletrodo, 514-515
Efeitos de matriz
em espectrometria de fluorescência de raios X, 269
em espectroscopia atômica, 197-198, 203-204, 231-232
em espectroscopia de absorção, 312-313
em espectroscopia de emissão por plasma, 227-228, 246-247
Efeitos harmônicos não-fundamentais, em espectros infravermelhos, 347-348, 378-379
Efeitos ópticos lineares, 148-149
Eficiência de corrente, 557-558, 560-561
Eficiência, espectroscopia com transformada de Fourier, 173-174 (*veja também* Vantagem de Jacquinot)
Efusão, em sondas sensíveis a gás, 540-541
Einstein, A., 126-127
Eletricidade
leis da, 34
quantidade de, *Q*, 41-42
Eletroanalítica
métodos para a solução como um todo, 522-523
Eletrocromatografia, EC, 672
Eletrocromatografia capilar, CEC, 687, 698-700
Eletroeromatograma, 699-700
Eletrodo, 502-503
biocatalítico, 541-542
coletor, espectrometria de massa, 237-239
contra-eletrodo, 555-556 (*veja também* Contra-eletrodo)
de calomelano, 526-527 (*veja também* Eletrodo de calomelano saturado)
de junção dupla, 547-548
de primeira espécie, 528-529
de segunda espécie, 528-529
de terceira espécie, 528-530
de trabalho, 526, 545-555, 557-559, 566-567, 651-652
enzima, 541-542
estado sólido, 536-538*t*
fluoreto, 535-538*t*
gerador, coulometria, 560-561
gota pendurada, 567, 569-570, 590-591
gotejante de mercúrio, 566
hidrogênio, 508-509, 594-595
indicador metálico, 528-530
indicador, 526 (*veja também tipos específicos*)
inerte, 529-530
íon-seletivo, 526 (*veja também tipos específicos*)
membrana, 528-529, 535-536, 538-539*t*, 541-542
membrana cristalina, 535-536
membrana líquida, 530-531*t* (*veja também* Eletrodos indicadores de membranas)
membrana sensível a gás, 539-542*t*
mercúrio
para análise polarográfica, 566 (*veja também* Eletrodo gotejante de mercúrio)
para coulometria potenciostática, 558-560
microscópico, 567, 569-570, 592-593
padrão de hidrogênio, 508-509
para células eletroquímicas, 502-503 (*veja também* Células eletroquímicas)
polarização de, 516-517
prata/cloreto de prata, 509-510
redox, 528-529
referência, 508-509 (*veja também* Eletrodo de referência)
rotatório, voltametria, 578-579
ultramicro, 567, 569-570, 592-593
vidro, 530-531*t* (*veja também* Eletrodo de vidro)
Eletrodo coletor, espectrômetro de massa, 458-459
Eletrodo de estado sólido
para íon cianeto, 537-538*t*
Eletrodo de calomelano de capa externa, 527-528
Eletrodo de calomelano saturado, SCE, 509-510, 526-527, 566-567
Eletrodo de disco
forma de anel, 579-580
voltamétrico, 578-579
Eletrodo de estado sólido
íon tiocianato, 537-538*t*
para brometo, 537-538
para cloreto, 537-538*t*
para chumbo(II), 537-538*t*
para íon cádmio, 537-538*t*
para íon prata, 537-538*t*
para íon sulfeto, 537-538*t*
Eletrodo de gota pendente de mercúrio, HMDE, 567, 569-570, 590-591
Eletrodo de membrana biocatalítico, 541-542
dureza da água, 538-539*t*
líquida, 536-539
líquida imobilizada, 596*t*, 609
potencial limite, E_p, 532-533
para íon nitrato, 538-539*t*
para íon cálcio, 537-538, 539*t*
para íon fluoroborato, 538-539*t*
troca iônica, 530-533
íon perclorato, 538-539*t*
policristalina, 616-617*t*
potencial, 532-533
para potássio
valinomicina, 538-539
Eletrodo de membrana líquida
íon potássio, 538-539
Eletrodo de mercúrio
como detector, HPLC, 652-653
coulométrica, 558, 559-560, 562-563
gota pendurada, 590-591
polarografia, 567, 569-570 (*veja também* Eletrodo gotejante de mercúrio)
potenciométrico, 528-529
Eletrodo de prata/cloreto de prata, 509-510, 527-529, 746-748
Eletrodo de referência, 508-510, 651-652
para coulometria potenciostática, 555-556, 558-559
para potenciometria, 526-529
precauções no uso de, 527-528
para voltametria de varredura linear, 566-567
Eletrodo de vidro, 530-536, 546-547
coeficiente de seletividade para, 534-535
com membrana higroscópica, 532, 547-548
em sondas sensíveis a gás, 540-541
erro ácido, 535-536
erro alcalino, 534-535
medida de pH com, 530-532, 546-547
para cátions univalentes, 535-536
potencial assimétrico, 532-533, 544-545
potencial de, 533-534
Eletrodo enzimático, 541-542
Eletrodo gerador, coulométrica, 560-561
Eletrodo gotejante de mercúrio, DME, 566-567, 569-570, 580-583
corrente de difusão em, 582-583
vantagens e desvantagens de, 582-585
variações de corrente em, 581-582
Eletrodo indicador, 526 (*veja também tipos específicos*)
Eletrodo inerte, 529-530
Eletrodo normal de hidrogênio, NHE, 508-509
Eletrodo planar, relações para corrente/concentração, 571-572
Eletrodo-padrão de hidrogênio, SHE, 508-509
Eletrodos de plon, 530-531 (*veja também* Eletrodos indicadores de membranas)
Eletrodos de calomelano, 509-510
Eletrodos de estado sólido, 536-538*t*
Eletrodos de membrana
cristalinos, 530-531*t*, 535-536
de haletos de prata, 536-537
íon-seletivas, 526, 530-531, 745-746
monocristal, 530-531*t*, 535-536
não-cristalinos, 530-531*t*
trocadores aniônicos, 656-657
Eletrodos indicadores de membranas, 528-539, 745-746
classificação de, 530-531
potencial de, 532-533
Eletrodos microscópicos, voltametria, 567, 569-570, 592-593
Eletrodos rotatórios, voltamétricos, 578-580
Eletroferograma, 690-691, 698-700
Eletroforese, 687-688
Eletroforese capilar em gel
agarose, 695-696
CGE, 693-696
Eletroforese capilar por focalização isoelétrica, CIEF, 693-694, 697-700
Eletroforese capilar, CE, 687, 687-700
Eletroforese capilar por zona, CZE, 693-695
Eletroforese capilar/espectrometria de massa, CE/MS, 471, 693-694
Eletroforese em placa, 687-688
Eletroforese, sistema de entrada de amostra, espectrômetro de massa, 456-459
Eletrogravimetria, 552
Eletroímã, para espectrômetro de NMR, 421-422
Eletrólise
análise por redissolução, 589-593
com corrente constante, 552, 554-555
com potencial aplicado constante, 552-555
com potencial controlado, 555-556
com potencial do eletrodo de trabalho constante, 552, 554-557
potenciostática, 555-556
voltametria, 566 (*veja também* Voltametria)
Eletrólito suporte, voltametria de varredura linear, 566-567, 571-572, 588-589
Eletrômetro, 67
Elétron
Auger, 269-270 (*veja também* Espectroscopia Auger)
conversão interna, 715-716 (*veja também* Conversão interna)
espalhado, 489
Eletronebulização, detecção, eletroforese capilar, 692-693
Eletrônica digital, 78-87
Elétrons
d, absorção por, 300-301, 304-306
de conversão interna, 716-717
f, absorção por, 300-301, 304-306
ligados, 300-301
não-ligantes (*n*), 300-302
pi (π), 300-301
secundários, 476-477, 490-491, 491-493
sigma (σ), 300-301
Elétron-volt, 127-128
Eluente, coluna cromatográfica, 598-599
Eluente, cromatografia
força do eluente, ε^0, 657*t*, 660-662
Eluente, supresão, cromatografia iônica, 662, 666-667
Eluição isocrática, 644-645
Eluição, 598-599, 644-645, 675-676
cromatografia, 598-599
ordem de
eletroforese capilar, 690-691
troca iônica, 664-665
teorias de, 602-605
Eluição, problema geral, coluna cromatográfica, 613-614
Emissão da radiação eletromagnética, 128-132, 139
velocidade de, 324-325
Emissão espontânea, de *laser*, 143-144
Emissão estimulada, em *lasers*, 141-144
Emissão por campo, de elétrons, 484-485
Empacotamento com partícula porosa, HPLC, 647-648, 665-666, 669-670
Empacotamentos peliculares
para cromatografia iônica, 665-666
para HPLC, 647-648
Endotérmicos, processos, DTA, 706-708
Energia
de ligação, eletrônica, E_b, 479-482
do intervalo de bandas, E_g, 146-147
do orbital, de elétrons *d*, 305-306
Energia livre, variação da, em células eletroquímicas, 507-508
Energia potencial
do oscilador harmônico, 345-346
nuclear, 400-402
Energia vibracional, molecular, 128-130, 133-134
Enxofre
abundância isotópica para, 450-451*t*
análise automatizada para, 743-744
luminescência detector, SLD, 626-627
termograma diferencial para, 709-710
Enxofre, compostos, quimiluminescência análise para, 338-339
Enzima, sensor, 577-578
Equação de Boltzmann, 187-188
Equação de desdobramento de corrente, 36-37
Equação de Nernst, 507-508, 511-512
cálculo de potencial de meia-célula com, 507-508, 513-516
efeito da concentração dos substituintes para as atividades, 515-516

Equilíbrio
de associação, em chamas, 207-208
em chamas, 205-209
troca iônica, 664-665
Equilíbrio de competição, efeito sobre potenciais de eletrodo, 514-516
Equilíbrio de dissociação, em chamas, 205-207, 207-208
Erro, 749
carga, 37-38
de carga, em medidas elétricas, 37-39
determinado, 749-751
grave, 749-751
indeterminado, 749-751, 760-761
padrão, de uma média, S_m, 752-753
propagação de, 762-763
relativo, 749
sistemático, 749-752
sistemático absoluto, como figura de mérito, 25-26*t*
Erro ácido, eletrodo de vidro, 535-536, 547-548
Erro alcalino, eletrodo de vidro, 534-535, 547-548
Erro aleatório, 749-751
tratamento estatístico de, 752-753
Erro absoluto, E_a, 749
Erro sistemático relativo, como figura de mérito, 25-26*t*
Erros instrumentais, 751-752
Erros metodológicos, 751-753
Erros pessoais, 751-752
ESCA, 477-478*t* (*veja também* Espectroscopia fotoeletrônica de raios X)
Escala das abcissas, espectros de NMR, 411-412
Espalhamento Raman estimulado, 397-398
Espalhamento da radiação eletromagnética, 123-126, 139, 276 (*veja também* Espectroscopia Raman)
Espalhamento elástico
da radiação eletromagnética, 386-387
de elétrons, 490-491
de nêutrons, 720-722
Espalhamento inelástico, de elétrons, 490-491
Espalhamento Raman, 125-126
mecanismo de, 386-388
Espalhamento Rayleigh, 125-126, 394-395
mecanismo de, 385-386
modelo de onda do, 386-388
Espécies anfipróticas, 697-700
Espécies inorgânicas
absorção da radiação eletromagnética por, 304-306, 311-312
análise polarográfica de, 588-589
análise por quimiluminescência de, 339
determinação fluorométrica de, 334-335
espectros Raman de, 392-394
Espécies não-absorventes, determinação fotométrica de, 304-306, 311-312
Espectro
arco, 229-230
contínuo, 133-134
de luminescência total, 332-335
derivada, 313-314
eletromagnético, 117-118
exploratório, 481-482
fotoacústico, 317-318
massa, 244-245, 448-449, 451-452
NMR, 407-409
Espectro de absorção, 131-132 (*veja também tipos específicos*)
derivada, 313-315
efeito da abertura da fenda no, 284-286
falsos picos em, 285-286
raios X, 254-258
Espectro de bandas, 128-130
espectroscopia atômica, 188-189
interferência, 207-208, 230-231
Espectro de emissão, 128-130
atômico, 183-185 (*veja também tipos específicos*)
fluorescência, 329-331
iônico, 182-183, 217-218
quimiluminescência, 337-338
Espectro exploratório, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 481-482
Espectro multiplex, elemento de resolução, 174-175
Espectro no infravermelho, regiões de, 363
Espectrofluorômetro, 173-174, 330-335
Espectrofotometria de duplo comprimento de onda, 313-314
Espectrofotômetro, 173-174
computadorizado, 292-294
de dispersão dupla, 294-295, 391-392
de transformada de Fourier, 173-174 (*veja também* Instrumentos com transformada de Fourier)
para espectroscopia no infravermelho, 352-359
dispersão dupla, 294-295
efeito da radiação espalhada em, 154-155
para espectroscopia de absorção atômica, 202-204
para espectroscopia de emissão atômica, 219-225
para espectroscopia Raman, 391-392
para regiões UV/visível, 292-298
Spectronic 20®, 292-294
Espectrógrafo, 173-174, 229-230
Espectrometria
Raios X, 118-119*t*, 182, 252-273
fontes de radioisótopos, 254-256, 270-271
instrumentação, 257-268
Espectrometria atômica de raios X, 252-273
Espectrometria de absorção, 135-136 (*veja também* Absorbância)
fotoacústica, 316-317
instrumentos, 171-175 (*veja também* Fotômetro, Espectrofotômetro)
raios X, 269-270
ultravioleta/visível, 276-319 (*veja também* Espectroscopia ultravioleta/visível)
Espectrometria de absorção no infravermelho, 118-119*t*, 342-361, 363-382
fotoacústica, 316-317 (*veja também* Espectrometria fotoacústica)
instrumentação, 352 (*veja também tipos específicos*)
interface com cromatografia gás-líquido, GC/IR, 636-637
manuseio de amostras para, 363-364
qualitativa, 366-373
quantitativa, 372-375
reflexão interna, 374-375
teoria de, 342-350
transdutores para, 350-351
Transformada de Fourier, FTIR, 352-356 (*veja também* Transformada de Fourier)
Espectrometria de chama, 194 (*veja também* Espectroscopia de absorção atômica, Espectroscopia de emissão atômica, Espectrometria de fluorescência atômica)
atomização de amostras para, 196-201
Espectrometria de luminescência molecular, 322-339
Espectrometria de massa
ablação por centelha, 242-243
ablação por *laser*, 242-244
altura do pico, 473-474
análise de superfície, 250-251
análise elementar, 250-251, 472-473
área do pico, 472-473
colisões íons-moléculas, 450-451
dessorção/ionização com laser auxiliada por matriz (MALDI), 446-447*t*, 453-454
detecção fotográfica, 237-239, 241-242, 249-250, 459-461
detectores para espectrometria de massa cromatografia, 472-473, 628-629, 634-635, 649-650*t*, 652-653, 680-681
eletroforese capilar, 472-473, 692*t*, 693
determinação da fórmula molecular, 467-468
fonte
dessorção por campo (FD), 446-447*t*, 453-454
ionização por campo (FI), 446-447*t*, 451-452
fonte de descarga luminosa, GDMS, 236-237*t*, 242-243, 249-250
fonte de plasma indutivamente acoplado, 242-249
fontes, 236-237*t*
instrumentos com transformada de Fourier, 463-465
interface com cromatografia, 634-635
íon molecular, 445-449*t*
íon radical, 445-446
íons secundários, 236-237*t*
íons secundários, 448-449
método do padrão interno, 302-303
microssonda a laser, LMMS, 236-237*t*, 250-251, 477-478*t*, 487-488
molecular, 445 (veja também Espectrometria de massa)
monitoração de íons selecionados, 472-473
multiplicador de elétrons, 237-239
padrões de calibração, 473-474
padrões de fragmentação, 448-449
informação estrutural a partir de, 468-470
interface com cromatografia gás-líquido, GC/MS, 470-471
picos de produtos de colisão, 450-452
sistema capilar para entrada de amostra, 456-459
Espectrometria de massa atômica, 231-251
efeitos da matriz, 246-247
fonte de plasma induzido por microondas (MIP), 236-237*t*
interferência de íons, 244-246
interferência de íons adutos, 244-246
interferência de íons de óxidos refratários, 244-246
interferência de íons duplamente carregados, 244-246
interferências isobáricas, 244-246
Espectrometria de massa de íons secundários, SIMS, 236-237*t*, 250-251, 446-447*t*, 477-478*t*, 486-487
Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado, ICPMS, 236-237*t*, 242-249
instrumentação, 242-243
Espectrometria de massa quadripolar
filtro de massa, 239-240 (*veja também* Espectrometria de massa quadripolar)
Espectrometria de massa seqüencial (MS/MS), 471
instrumentos, 471-472
Espectrometria de massa, 182, 235-251
análise elementar de superfície por, 250-251
fonte de faísca, SSMS, 236-237*t*, 248-249
hifenados, 470-473
identificação de compostos puros por, 466-468
íon-precursor, MS/MS, 471-472
íons secundários, SIMS, 236-237*t*, 486-487
para análise de superfície, 486-487
plasma indutivamente acoplado, ICPMS, 242-249
quantitativa, 472-473
seqüencial, 471-473
transformada de Fourier, 463-464 (*veja também* Instrumentos com transformada de Fourier)
Espectrometria de raios gama, 118-119*t*
Espectrometria de raios X
métodos de arestas de absorção, 266-267
Espectrometria de reflexão, 374-378, 744
Espectrometria no infravermelho
solvente
dissulfeto de carbono, 364-365, 378-379
tetracloreto de carbono, 364-365, 378-379
Espectrometria no infravermelho
solvente
clorofórmio, 363-364
análise quantitativa,373-374
detector, 160-161
preparo de amostras, 363-364
Espectrometria no infravermelho próximo, NIR, 342, 363-364*t*, 378-381
detector para, 378-379
fontes de radiação para, 378-379
solventes para, 378-379
Espectrômetro, 173-174
eletrônico, 480-481
fonte de plasma, 216-225
fotoacústico, 317-318
IR, 352
massa, 236-237, 455-456 (*veja também* Espectrômetro de massa)
NMR, 419-426
raios gama, 720-722, 724-725
raios X, 257-258, 265-266
Raman, 391-392
transformada de Fourier, 173-174 (*veja também* Instrumentos com transformada de Fourier)
UV/visível, 292-298
Espectrômetro baseado em arranjos, 221-222, 332, 334
Espectrômetro de fonte de plasma, 219-220
Espectrômetro de massa
amostra, sistema de entrada, 236-237, 456-459
instrumentos de dupla focalização, 236-237, 460-461
sistemas para entrada de substâncias, 456-457
Espectrômetro de massa de focalização simples, 460-461
Espectrômetro de massa de dupla focalização, 236-237, 241-242, 249-250, 460-461
Espectrômetro de massa de tempo de vôo (TOF), 236-237, 241, 461-462
Espectrômetro de massa quadripolar, 236-237, 239-240, 460-461, 464-465, 634-635
Espectrômetro de massa, placas aceleradoras, 447-449
Espectrômetro de massa, 236-237 (*veja também tipos específicos*)
computadorizado, 464-465
fontes de íons para, 236-237 (*veja também* Fonte de ionização)
FT, 463-464
molecular, 466-468
resolução de, 456-457 (*veja também* Resolução)
sistema de entrada de amostras, 236-237, 456-457
transdutores para, 237-238, 455-456
Espectrômetro echelle, 220-221
Espectros, 128-130 (*veja também tipos específicos*, Espectro)
Espectros atômicos, 182
fatores que afetam, 185-189
fontes, 182-186
Espectros contínuos, 128-134, 140-141, 188-189, 217-218, 252-253
Espectros corrigidos, espectrometria de fluorescência, 332, 334
Espectros de
emissão atômica, 183-185
fluorescência atômica, 185-186
Espectros de absorção
deslocamento batocrômico, 302-306
Espectros de excitação
fluorescência, 329-330
luminescência, 337-338
Raman, 385-386
UV/visível, 128-130
Espectros de fluorescência, 185-186
raios X, 257-259
Espectros de linhas, 128-130
largura de, 185-186, 201
raios X, 253-256
Espectros de massa, 244-245
coleções de, 466-468, 470-471
identificação de compostos por, 466-471
molecular, 445-446
Espectros de NMR de linha larga, 407-409
instrumentos, 419-421
Espectros de NMR de segunda ordem, 417-418
Espectros de primeira ordem, NMR, 416-417
regras que governam, 416-417
Espectros infravermelhos
comparação com espectros Raman, 386-387
dependência do estado físico, 637-638
sistemas de busca em computador, 369, 372
tabelas de correlação for, 366-367, 369-371
Espectros iônicos, 182-183, 217-218
Espectros moleculares, 131-132
em chamas, 207-208
Espectros no infravermelho
bandas de combinação, 348-349, 378-379
Espectros Raman
bancos de dados de, 393-395
comparação com espectros no infravermelho, 386-387
excitação de, 385-386
intensidade dos picos em, 389-391
Espectros rotacionais, 128-130, 133-134, 380-382
Espectros, derivadas
espectroscopia Auger, 483-485
espectroscopia óptica, 313-314

Espectroscopia, 115, 118-119*t* *(veja também tipos específicos)*
absorção atômica, AAS 135-136*t*, 194-211
comparação com espectro de emissão, 228-229*t*
fontes, 185-186, 201
instrumentos, 200-204
interferências, 203-209 *(veja também* Efeitos do solvente)
limites de detecção, 209-211*t*
emissão atômica, AES, 135-136*t*, 215-234
comparação com espectroscopia de absorção atômica, 228-229*t*
instrumentos, 229-230, 232-233
limites de detecção, 210-211*t*
fluorescência atômica, AFS, 135-136*t*, 210-211
instrumentos, 219-225, 229-230
interferências, 212
limites de detecção, 210-211*t*
Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP), 189-190*t*, 215-217
curvas de calibração para, 225-228
espectrômetro seqüencial, 219-220
fonte para, 215-217
limites de detecção, 210-211*t*, 228-229*t*
Espectroscopia optoacústica, 316-317
Espectroscopia atômica, 116 *(veja também tipos específicos)*
8-hidroxiquinolina, como agente de proteção, 207-208
ablação por centelha, 189-190t, 191-192
ablação por laser, 189-190t, 192-193
ácido 1-pirrolidinocarboditióico, como agente de proteção207-208
atomização de amostras, 188-193
atomizador eletrotérmico, 197-201
auto-absorção, 226-227
efeitos de matriz, 197-198, 203-204, 231-232
efeitos do solvente, 204-205, 209-210
envolvendo sólidos, 191-192, 199-200, 228-229
espectro de bandas, 188-189
excitação elétrica, 189-190t
fonte
fonte de descarga de emissão, 189-190t, 192-193, 199-200, 233-234
fonte de plasma cc (DCP), 218-219
forno de grafite, 197-198
geração de hidretos, 189-190t, 191-192, 200-201
inserção direta da amostra, 189-190t, 191-192
interferência de hidróxidos, 207-208
interferência de óxidos, 207-208
interferências espectrais, 203-204
interferências químicas, 205-209
interferências, 203-209
limites de detecção, 207-211t, 228-229t
método de adição de padrões, 209-210
métodos de correção de radiação de fundo, 203—207
nebulização, 189-193, 196-201, 216-217
nebulização pneumática, 189-190t, 191
nebulização ultra-sônica, 189-190t, 191
nebulizador
nebulizador de Babington, 190-191, 225-227
nebulizador de fluxo transversal, 190-191, 216-217
oxigênio como oxidante, 194-195
queimadores de fluxo laminar, 196-197
queimadores, 196-197
temperatura da chama, 194-195
disco fragmentado, 190-191
vaporização eletrotérmica, 197-200
emissão por chamas, 232-233
Espectroscopia atômica eletrotérmica, 197-200
absorção, ETAAS, 210-211*t* *(veja também* Espectroscopia de absorção atômica)
fluorescência, ETAFS, 210-211*t* *(veja também* Espectroscopia de fluorescência atômica)
Espectroscopia de absorção atômica
agentes de liberação, 207-208
agentes de proteção, 207-208
espectrofotômetro, 202-204
fontes de radiação, 141-143
interferência de ânions, 205-208
interferência de cátions, 207-208
instrumentos de feixe simples, 202-204
método de correção de Smith-Hieftje, 205-207
modulação da fonte, 201-202
método de correção de duas linhas, 204-205
supressores de ionização, 208-209
Espectroscopia de absorção de microondas, 118-119*t*, 134
Espectroscopia de absorção no infravermelho, do sinal de FT NMR, 422-423
Espectroscopia de emissão no infravermelho, 380-382
Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, ICPOES, 247-249
Espectroscopia de emissão por plasma, 215-217
atomização do analito para, 217-218
instrumentos, 219-225
interferências, 227-228
quantitativa, 225-227
Espectroscopia de emissão, 134-136*t* *(veja também* Espectroscopia de emissão atômica, Espectroscopia de emissão no infravermelho, Fontes de arco e de faísca para espectrometria de emissão)
Espectroscopia de espalhamento, 135-136*t*
Espectroscopia de fluorescência
fibra óptica, 332-335
Espectroscopia de fluorescência molecular, 322 *(veja também* Escpectromia de massa)
Espectroscopia de fluorescência, 322 *(veja também* Fluorescência)
instrumentos, 173-174, 330-335
padrões para, 334-335
reagentes para, 334-335
Espectroscopia de fosforescência, 135-136*t*
Espectroscopia de massa de plásma de corrente contínua, DCPMS, 236-237*t*
Espectroscopia de NMR de alta-resolução, 407-409 *(veja também* Espectroscopia de ressonância magnética nuclear)
Espectroscopia de NMR, 118-119*t*, 134, 399-439
alta resolução, 407-411
carbono-13, 427-433
descrição quântica, 399-400
deslocamento químico, 410-412 *(veja também* Deslocamento químico)
flúor-19, 432-433
fósforo-31, 432-433
instrumentação, 419-426
largura de linha, 407-409
onda contínua, 399-400
para isótopos diferentes de prótons, 427-434
preparo de amostras, 424-425
próton, 424-429
transformada de Fourier, 399-400, 405-409
Espectroscopia com plasma de argônio, 215-219
Espectroscopia de NMR de prótons, 399 *(veja também* Espectroscopia de ressonância magnética nuclear)
Espectroscopia de plasma de argônio cc, 215-219
Espectroscopia de plasma de argônio de corrente contínua, 189-190*t*, 218-219
Espectroscopia de plasma de corrente contínua, DCP, 215-219
Espectroscopia com reflexão interna, 374-377
Espectroscopia de transformada de Fourier, 175 *(veja também tipos específicos)*
Espectroscopia eletrônica para análise química, ESCA, 477-478*t* *(veja também* Espectroscopia eletrônica)
Espectroscopia eletrônica, 477-487
instrumentação, 480-481, 483-485, 487-489
qualitativa, 481-486
quantitativa, 483
Espectroscopia fotoacústica (PAS), 316-317
infravermelho, 318-319
Espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta, UPS, 477-478*t*, 479
Espectroscopia FT NMR bidimensional, 433-434
Espectroscopia no domínio das freqüências, 175
Espectroscopia no domínio do tempo, 175
Espectroscopia no infravermelho
análise de gases e vapores, 357-359, 363-364, 373-374, 375*t*, 377-378
análise quantitativa
método com célula/sem célula, 372-373
fontes de radiação, 349-350
instrumentos de feixe duplo, 356-357
solvente
tetracloroetileno, 364-365
Espectroscopia óptica, 118-119, 182
atômica, 182-193
células para, 139 *(veja também* Cubeta)
fibra óptica, 170-173
fontes de radiação para, 140-149 *(veja também* Fontes)
instrumentos, 139, 171-180
modulação da fonte de radiação, 104-105, 202-204, 350-351, 356-357
seletores de comprimento de onda para, 148-159
transdutores para, 159-170
Espectroscopia Raman, 118-119t, 135-136t, 385-398
coerente anti-Stokes, CARS, 397-398
coerente Stokes, 397-398
deslocamentos anti-Stokes, C, 385-386
fibra óptica, 391-392
instrumentação, 389-394
instrumentos com transformada de Fourier, 391-393
intensificada por superfície, SERS, 397-398
inversa, 397-398
não-linear, 397-398
razão de despolarização, *p*, 389-390
ressonante, 385-386, 395-396
teoria de, 385-386
Espectroscopia ultravioleta no vácuo, 118-119*t*, 225-227, 300-301
Espectroscopia ultravioleta/visível, 118-119*t*
absorção, 276
aplicações, 300-318-319
emissão, 215 *(veja também tipos específicos)*
instrumentos, 171-173, 285-286 (*veja também* Fotômetro, Espectrofotômetro)
solventes para, 309-311*t*
Espectroscópio, 171-173
Espelho de setores, 288-290
Espessura do filme, da fase estacionária, GLC, 631-633
Estado de oxidação, efeito sobre espectros de ESCA, 481-482
Estado
contagem binária, 80-81
detector, para contagem de partículas α, 719-720
dublete, 322-323
eletrodos, 536-538*t*
fundamental, 128-130, 183-185
lasers, 141-145
singlete, 183-184, 205-206, 322-323
sólido
triplete, 134, 183-184, 322-323, 325-327, 336-337
Estados de energia, de átomos e moléculas, 127-134
Estados eletrônicos, 128-130, 300-301, 322-323
Estados excitados singlete/triplete, 322-323
Estados magnéticos quânticos, distribuição de partículas entre, 400-402
Estados metaestáveis
e fosforescência, 134
em lasers, 143-144
Estados moleculares excitados, 128-130 *(veja também* Eletronic transições)
desativação de, 134 *(veja também* Relaxação)
Estados rotacionais, molecular, 128-130, 133-134, 343-344
Estados vibracionais, molecular, 128-130
Estados virtuais, moleculares, 386-387
Estatística
cálculo de dados, 749
contagem, 717-718
Estatística da contagem, radioquímica, 717-720
Éster, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 366-367, 369*t*
Etanol
como gás de extinção, Tubo Geiger, 262
como solvente para regiões ultravioleta/visível, 310-311
NMR espectro para, 410-411
Éter dietílico, como solvente, regiões ultravioleta/visível, 310-311
Éter, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 366-367, 369*t*
Exatidão, 749
Excitação elétrica, espectroscopia atômica, 189-190t *(veja também* Fonte de arco, Fonte de centelha)
Excitação eletrônica, 131-132
Excitação por *laser*, espectroscopia de emissão, 389-391
Excitação, de átomos e moléculas, 128-130
Exotérmico, processo, DTA, 706-708
Exponenciação, propagação de erro em, 762-763*t*
Extinção por colisão, 325-327
Extinção, de fluorescência, 329-330, 334-335
Extinção, *E*, 276-277*t* *(veja também* Absorbância)
Extração
com quelatos, 209-210
por FIA, 734-735
supercrítica, SFE, 678, 682-683
Extração com fluído supercrítico, SFE, 678, 682-686
Extração dinâmica, SFE, 683-684
Extração estática, SFC, 683-684
Extrator de Soxhlet, 682-683

1,10-Fenantrolina, complexação com, 311-312
Fabry-Pérot filtro, 149-150 *(veja também* Filtro de interferência)
Fadiga, da fotocélula, 161-162
Faixa de concentração, como figura de mérito, 25-26*t*
Farad, F, 41-42
Faraday, copo de, para espectrômetro de massa, 237-239
Faraday, *F*, 507-508, 556-557
Fase estacionária, 598-599, 601*t*
Alumina, HPLC, 647-648, 660-662
de ligações cruzadas, GLC, 631-633
e eficiência da coluna, 605-606*t*
ligações cruzadas, GLC, 631-633
ligada, GLC, 631-633
para GLC, 628-633
para SFC, 680-681
para TLC, 672-674
quiral, CSP
quimicamente ligada, 631-633
quiral, cromatografia de partição, 633, 660-661
seleção de, 611-612, 655-656
/GC, 633
/LC, 660-661
Fase estacionária, termo de transferência de massa, $C_s u$, coluna cromatográfica, 607*t*
Fase estacionária, volume, V_s, 615*t*
Fase móvel, 598-599 *(veja também tipos específicos)*
efeito da vazão sobre eficiência da coluna, 605-606, 621-622
para GLC, 621-622, 626-627
para HPLC, 654-656
para SFC, 680-681
para TLC, 672-674
reservatório, HPLC, 644-647
seleção de, para cromatografia de partição, 610-611, 656-657*t*, 660-662
termo de transferência, ($C_M u$), coluna cromatográfica, 607*t*, 607
velocidade, m, 602, 605-607
volume, V_M, 615*t*
Fator de atraso,κ, cromatografia em camada fina, 673-675
Fator de capacidade, *k'*, cromatografia, 602-603 *(veja também* Fator de retenção)
Fator de correção da queda de pressão, *j*, GLC, 620-621
Fator de obstrução, k_D, cromatografia, 607
Fator de retenção relativo, R_s, 675-676
Fator de retenção, *k'*, 602-603, 612-613, 615*t*
e equação de Van Deemter termo estacionário de transferência de massa, 607
efeito
sobre a resolução da coluna, 610-613
sobre cromatografia de adsorção, 660-662
sobre cromatografia de partição, 605-606*t*, 607, 656-657, 660-662, 665-666
sobre SFC, 679-680

sobre TLC, 673-675
Fator de saturação, *S*, análise de ativação por nêutrons, 723-724
Fator de seletividade (*veja* Fator de separação)
Fator de separação, α, cromatografia, 602-603, 615*t*, 633, 656-659, 681-682
efeito sobre a resolução, 610-613, 660-662, 665-666
Feixe de elétrons
como fonte de raios X, 252-253
interação com sólidos, 477-478, 483
Feixe de referência
do espectrofotômetro de absorção atômica, 202-204
do espectrofotômetro no infravermelho, 356-357
do fluorômetro, 330-331
Feixe primário, análise de superfície, 476-477
Feixe secundário, análise de superfície, 476-477
Fellgett, vantagem de, 175, 266-267
Fenda, abertura da
de instrumentos de arranjo de diodos, 288-290
efeito sobre medidas de absorção, 157-158, 284-286
seleção de, 159
Fendas, para monocromador, 151-152, 156-157, 221-222, 294-295
Fenóis, absorção da radiação infravermelha por, 366-367, 369
Ferro(III), complexos, transferência de carga em, 307-308
Ferro-55, decaimento radioativo de, 254-256
FIA 731-732 (*veja também* Análise por injeção em fluxo)
difusão de gases, 733-735
detector espectrofotométrico, 733-734
Fibra óptica
cone de aceitação, 170-171
para espectroscopia de fluorescência, 332-335
para espectroscopia óptica, 170-173
para espectroscopia Raman, 391-392
sensor, 170-171, 332-335
Fibras ópticas, 170-171, 332-335
Figura de mérito
coeficiente de seletividade, 25-26*t*
coeficiente de variação, 25-26*t*
desvio-padrão absoluto, 25-26*t*, 27
desvio-padrão relativo, RSD, 25-26*t*, 27*t*
erro sistemático absoluto, 25-26*t*
erro sistemático relativo, 25-26*t*
faixa de concentração, 25-26*t*
limite de linearidade, LOL, 25-26*t*, 28
limite de quantificação, LOQ, 25-26*t*, 28
sensibilidade analítica, γ, 25-26*t*, 27-28
sensibilidade da calibração, 25-26*t*, 27
variância, 25-26*t*, 27
Figuras de mérito, 25-27*t*
Filmes multicamadas
para análise automatizada, 744-748
para eletrodos de píon, 542-543
Filtragem
analógica, 104-105
digital, 109-113, 405-406
Filtro de corte, 150-151
Filtro de excitação, para fluorômetro, 330-331
Filtro de interferências, 149-150
Filtro de massa, 239-240 (*veja também* Espectrometria de massa quadripolar)
Filtro em cunha, 150-151, 288-290
Filtro passa-alta, 45-46, 202-204
para redução de ruído, 104-106
Filtro passa-baixa, 45-46
para polarografia de varredura linear, 581-582
para redução de ruído, 104-107
Filtro *RC*, para redução de ruído, 104-105
Filtros
absorção, 149-151
corte, 150-151
dentados, 391-393
eletrônicos de banda estreita, para redução de ruído, 104-105
interferência, 150-151 (*veja também* Filtro de interferências)
ópticos, 149-150
para fluorômetros, 330-332
para raios X, 258-259
para sinais elétricos, 45-46, 52-54
seleção de, 291-293
Fingerprint (*veja* Região de impressão digital)
Fissão, nuclear, 714-715, 722-723
Flavonol, como reagente fluorimétrico, 335-336
Flip-flop *JK*, circuito, 81-84
Fluido supercrítico
amônia, 678-679*t*
dióxido de carbono, 678-679*t*, 680-681, 684-685
n-butano, 678-679*t*
óxido nitroso, 678-679*t*
Flúor-19, NMR de, 399-401*t*, 427-429, 432-433
Fluorescência molecular, 135-136*t* (*veja também* Fluorescência)
Fluorescência, 139, 143-144, 322
atômica, 210-211 (*veja também* Espectroscopia de fluorescência atômica)
compostos aromáticos, 327
e concentração, 329-330
e estrutura molecular, 327-330
fatores que afetam, 328-329
interferência com espectros Raman, 385, 391-393, 396-397
não-ressonante, 134
raios X, 257-258 (*veja também* Fluorescência de raios X)
ressonante, 134, 185-186, 322-323
secundária, como fonte de radiação, 257-259
teoria de, 322-327
transições eletrônicas em, 327
via relaxação, 134, 300-301
Fluoreto de hidrogênio, sondas sensíveis a gás, 541-542*t*
Fluoreto, eletrodo, 535-538*t*
Fluoróforo, 334-335
Fluorolube, 366-367
Fluorômetro, 173-174, 330-332
Fluxo
de calor, DSC, 710-711
nêutrons, ϕ, 722-723
eletroosmótico, eletroforese capilar, 687, 689-690
em células eletroquímicas, 521
laminar, em soluções, 573-574, 735-736
turbulento, em solução sob agitação, 573-574
Fluxo, perfil
eletroosmótico, 689-690, 698-700
laminar, 573-574, 735-736
Fluxo, caminhos, em colunas cromatográficas, 606-607
Focalização de energia, espectrômetro de massa, 460-461
Fonte de arco de mercúrio, 140-141
para espectrometria de fluorescência, 331
para espectroscopia de absorção no infravermelho, 350-351
para HPLC, 291-293, 649-650
Fonte de arco, espectroscopia de emissão, 189-190*t* (*veja também* Fonte de centelha)
atmosfera controlada, 230-231
instrumentação, 229-230
Fonte de auto-absorção, de lâmpada de cátodo oco, 205-207
Fonte de centelha espectrometria de massa, SSMS, 236-237*t*, 248-249
Fonte de centelha espectroscopia de emissão, 189-190*t*, 227-234
instrumentos, 229-230
Fonte de descarga de emissão
espectroscopia atômica, 189-190*t*, 192-193, 199-200, 233-234
Fonte de descarga luminosa
espectrometria luminosa, GDMS, 236-237*t*, 242-243, 249-250
Fonte de emissão por chamas, espectroscopia atômica, 232-233
Fonte de fase gás, espectrômetro de massa, 445-447*t*
Fonte de filamento incandescente, para radiação infravermelha, 350-351
Fonte de ionização, espectrômetro de massa, 236-237*t*
dessorção por campo, 446-447*t*, 453-454
impacto de elétrons, 446-447*t*, 450-451
ionização por campo, 446-447*t*, 451-452
química, 451-452
Fonte de plasma cc (DCP), espectroscopia atômica, 218-219
Fonte dura, espectrômetro de massa, 446-447
Fonte mole, espectrômetro de massa, 446-447
Fontes
da radiação eletromagnética, 140-141
para espectrometria de massa, 236-237*t* (*veja também* Fontes de ionização)
para espectrometria de raios X, 257-260
para espectrometria UV/visível, 140-149, 287, 292-294
para espectroscopia de absorção atômica, 201 (*veja também* Lâmpada de cátodo oco)
para espectroscopia de emissão atômica, 215-220
para espectroscopia de fluorescência atômica, 210-212
para espectroscopia fluorométrica, 331
para espectroscopia no infravermelho, 349-350, 353, 355
para espectroscopia Raman, 389-391
para microscopia eletrônica, 480-481
Fontes contínuas, para espectroscopia óptica, 140-141, 287
Fontes de energia, laboratório, 52-54
Fontes de íons, para espectrômetro de massa, 236-237*t* (*veja também tipos específicos*)
Fontes de linhas, espectroscopia óptica, 140-143, 201-202
Fontes de radiação, 139 (*veja também* Radiação eletromagnética)
para espectroscopia de absorção atômica, 141-143 (*veja também* Lâmpada de cátodo oco)
para espectroscopia no infravermelho, 349-350 (*veja também* Radiação infravermelha)
para espectroscopia ultravioleta/visível, 140-149 (*veja também* Lâmpada de deutério)
Força iônica, μ, 769
efeito sobre a resposta de eletrodo de vidro, 546-548
Forças eletrostáticas, transporte de massa em solução por, 521 (*veja também* Transferência de massa)
Fórmula molecular, determinação por espectrometria de massa, 467-468
Forno de grafite, para espectroscopia atômica, 197-198
Forno, para análise térmica, 704-707
Fosforescência, 139, 322, 325-327, 336-337
espectroscopia, 135-136*t*
fatores que afetam, 332-335 (*veja também* Fluorescência)
relaxação por, 134, 300-301
teoria, 322-327
Fosforímetro, 332-335
Fósforo-31, NMR de, 399-401*t*, 432-433
Fotoarranjo de diodos (PDA), transdutor, 163-165
Fotocátodo, 127-128
Fotocondução, 160-161, 168-170
Fotocondutividade, transdutor
para espectroscopia no infravermelho, 350-351, 352, 380-382
para espectroscopia óptica, 161-162, 167-168
para espectroscopia Raman, 391-392
para microscopia eletrônica de varredura, 490-491
para raios X, 259-261, 263, 719-720
Fotocondutor
seleneto de cádmio, 167-168
sulfeto de cádmio, 167-168
sulfeto de chumbo, 167-168, 295-297, 352, 378-379
Fotocorrente, 127-128
Fotodecomposição, 308-309 (*veja também* Reação fotoquímica)
Fotodiodo, intervalo espectral para, 162-163
Fotoelétron, 255-257, 261-262
Fotoemissores sensíveis a UV, 162-163
Fotoluminescência, 322 (*veja também* Fluorescência, Fosforescência)
Fotometria reflectiva, 745-746
Fotômetro de filtro, 232-233 (*veja também* Fotômetro)
Fotômetro detector
cromatografia iônica, 666-668
FIA, 733-735
HPLC, 291-293
Fotômetro, 67, 171-173, 232-233, 290-291
absorção ultravioleta, 291-293
filtro infravermelho, 357-359, 373-374
não-dispersivo, 357-359
para análise por absorção, 290-291
para espectroscopia de emissão atômica, 232-233
para espectroscopia quimiluminescente, 337-338
refletivo, 745-746
sem filtro, IR, 357-359
tipo sonda, 291-293
Fotomultiplicadora, filtros, 210-212
Fotomultiplicadora, PMT, 161-165, 202-204, 219-222, 263, 331-332, 337-338, 391-392
Fóton transdutor, 160-168
multicanal, 163-165
ruído em, 282-283*t*
Fóton, da radiação eletromagnética, 116-117, 126-127, 252-253, 457-458
Fototubo, 126-127, 161-162
Franjas de interferência, 364-365
Franjas de laser, sistema de referência, Espectrômetro com transformada de Fourier, 353
Freqüência
ciclotron, ω_c, 463
da radiação eletromagnética, γ, 116-117
de corrente alternada, *f*, 39-40
de Larmor, 402-403, 405-406
vibracional, 345-346
Freqüência angular
correntes senoidais, ω, 39-40
da partícula em precessão, ν_0, 402-403
Freqüência de precessão, 402-403 (*veja também* Freqüência de Larmor)
Freqüência de resposta, do amplificador operacional, 64-65
Freqüência natural, ν_m, do oscilador mecânico, 346-347
Freqüência óptica, ν, e freqüência do interferograma, *f*, 177-178
Freqüência vibracional
de uma ligação química, 346-347
do oscilador mecânico, 345-346
FT NMR
redução aparente da freqüência, 422-423
Função erro, 755
Função *p*, 528-529
Função trabalho
efeito fotoelétrico, *w*, 127-128
para espectrômetro eletrônico, *w*, 479-480

Ganho
de circuito amplificador operacional, 61-62, 64-65
de transistor de junção bipolar, BJT, *b*, 51-52
Ganho de corrente, β, diodo semicondutor, 51-52
Ganho de voltagem, *A*, do amplificador, 62, 64
Ganho do circuito aberto, *A*, do amplificador, 61-62
Ganho Raman estimulado, 397-398
Gás
de extinção, em Tubo Geiger, 262
de purga, termogravimetria, 704-705
natural, temperatura da chama, 194-195*t*
amplificação, de fotocorrente, 261-262
Gás, análise por
espectroscopia no infravermelho, 357-359, 363-364, 373-374, 375*t*, 377-378
quimiluminescência, 338-339
Gases
amostragem de, 363-364, 481-482, 739-740
emissão da radiação eletromagnética por, 128-130
sobrevoltagem associada com, 521-522
Gases de arraste, para GLC, 621-622
Gauss, G, 399-400
Geiger, intervalo, de transdutor a gás, 261-262
Geiger, tubo, para medida de
atividade beta, 719-720
raios X, 261-262
Gel de metil celulose, CGE, 695-696
Gel policristalino, CGE, 695-696
Geração de hidretos, espectroscopia atômica, 189-190*t*, 191-192, 200-201
Gerador de pulsos, espectrômetro de NMR, 422
Germânio, transdutor
para espectroscopia Raman, 391-393
para raios gama, 724-725

Giro angular, 435-437
Globar, 349-350
Goniômetro, 259-260
Gradiente de eluição, coluna cromatográfica, 614, 644-645
Graus de liberdade
  nos dados, 753-754, 756-757
  para vibrações moleculares, 347-348
Grupo azo, como cromóforo, 303-304*t*
Grupo funcional orgânico, detecção/análise
  HPLC, 655-656
  IR, 370
  NMR, 426-427
  polarografia, 588-589
  Raman, 393-395
  UV/visível, 310-311
Grupo funcional, detecção/identificação
  espectroscopia de NMR, 426-427
  espectroscopia no infravermelho, 366-371
  espectroscopia Raman, 393-395
  UV/visível, 310-311
Grupo nitrato, como cromóforo, 303-304*t*, 306

2-(*o*-Hidroxifenil)benzoxazol, como reagente fluorimétrico, 335-336*t*
8-Hidroxiquinolina
  como agente de proteção, espectroscopia atômica, 207-208
  como reagente quelante, 207-210, 578-579, 734-735
  fluorescência de, 335-336
Hardware, computador, 87-88
  para melhora da relação sinal/ruído, 102-107
Heisenberg, W., 134-135
Hélio como gás de arraste, GLC, 621-622, 626-627
Hélio/neon laser, 145-146, 353, 389-391*t*, 487-488
Heptano, como solvente, 378-379*t*
Hertz, H., 126-127
Hertz, Hz, 116-117
Heyrovsky, J., 566
Hidratação, de membranas de vidro, 532
Hidrogênio
  abundância isotópica, 450-451*t*
  análise automatizada para, 743-744
  como gás de arraste, GLC, 621-622, 626-627
  efeitos de sobrepotencial com, 521-522, 567, 569-570
  evolução do, durante a eletrólise, 554-555
Hidrogênio-1, NMR de, 399-400 (*veja também* Ressonância magnética nuclear)
Hidroxila, grupo
  absorção da radiação eletromagnética por, 366-367, 369*t*
  como auxocromo, 304-306
Histograma, 749-751
Hooke, lei de, 344-345
HPLC, 641-642 (*veja também* Cromatografia líquida de alta resolução)
  colunas analíticas, 646-647
  fase estacionária, 647-648, 660-662

Ilkovic, equação, 582-583
Ímã, para espectrômetro de NMR, 419-421
Imagem funcional de ressonância magnética, fMRI, 435-437
Imagens de ressonância magnética, MRI, 439-489
Impacto de elétrons (EI), fonte, espectrômetro de massa, 446-447*t*, 447-451
  espectros, 448-451
  reações em, 448-449
Impedância, *Z*
  em circuitos *RC*, 44-45
  medida de, 47-48
  no amplificador operacional, 65-66
Incerteza
  na medida de transmitância, 281-282
  propagação nos cálculos, 760-761
Incerteza no posicionamento da célula, em espectroscopia óptica, 282-283*t*, 284-285
Incineração úmida, 208-209
Inclinação, *m*, de curva de calibração, 763-764
  desvio-padrão de, s_y, 764-765
Incoerência, da radiação eletromagnética, 122-123, 143-144
Indicador metálico eletrodos, 528-530
Índice de polaridade, *P'*, cromatografia de partição, 656-657*t*, 660-662
Índice de refração, detector
  para FIA, 733-734
  para HPLC, 649-650*t*, 651
Índice de refração, η, 122-123, 150-151
  de fases móveis, 657*t*
  efeito sobre absortividade molar, 278-279
Índice de retenção, *I*, GLC, 633-634
Indutância, em circuitos elétricos, 41-42
Indutor, 40-42
Injeção eletrocinética, eletroforese capilar, 690-692
Injeção por pressão, eletroforese capilar, 690-692
Inserção da amostra com sonda direta, espectrômetro de massa, 456-457
Inserção direta da amostra, espectroscopia atômica, 189-190*t*, 191-192
Instrumentos com transformada de Fourier, 178-180
  características de desempenho do, 355-356
  como detector
    espectrometria de massa, 634-635
    GLC, 628-629, 636-637
    HPLC, 649-650*t*
  espectrometria de massa, 463-465 (*veja também* Detector de espectrometria de massa)
  espectroscopia de absorção no infravermelho, FTIR, 342-343, 352-356, 374-376, 380-382
  espectroscopia de emissão por plasma, 219-220, 224-225
  espectroscopia Raman, 391-393
  fotoacústica, 318-319
  NMR, 399-400, 419-421
  reflectância difusa, DRIFT, 374-375
  resolução de, 178-180
  UV/visível, 224-225
  vantagens de, 173-174, 355-356
Instrumentos de energia dispersiva, Espectroscopia de raios X, 257-258, 265-267, 490-491
Instrumentos de feixe duplo
  multicanal, 163-168, 295-297
  para AAS, 202-204
  para espectroscopia de fluorescência, 330-331
  para espectroscopia no infravermelho, 356-357
  para espectroscopia UV/visível, 287-289, 291-292, 294-295
Instrumentos de feixe simples
  para espectroscopia de absorção atômica, 202-204
  para espectroscopia de absorção no UV/visível, 287-288, 291-294
  para espectroscopia FTIR, 355-356
Instrumentos de zero, para espectroscopia de absorção, 288-290
Instrumentos dispersivos
  espectroscopia de fluorescência atômica, 210-212
  espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 481-482
  espectroscopia óptica, 287-298
  IR, 356-359
Instrumentos *on-line*, operação, 87-88
Instrumentos monocanal, fluorescência de raios X, 265-266
Instrumentos multicanal
  espectrometria óptica, 287-290
  espectroscopia de fonte de centelha, 229-230
  espectroscopia de emissão por plasma, 219-222
  espectroscopia Raman, 391-392
  fluorescência de raios X, 265-266, 270-271
  para espectrometria eletrônica, 481-482
Instrumentos não-dispersivos,
  fluorescência atômica, 210-212
  fluorescência de raios X, 265-267
  infravermelho, 352, 357-359
Instrumentos off-line, operação, 87-88
Instrumentos seqüenciais de varredura
  para espectroscopia de emissão com plasma, 219-220
  para espectroscopia de raios X de fluorescência, 265-266
Integração do sinal, espectroscopia de NMR, 423-424
Integração, circuito para, 71-73

Integrador, para coulometria potenciostática, 558-560
Inteiros de espectroscopia de absorção no infravermelho, 110-111
Inteiros de normalização, 110-111
Intensidade do campo elétrico, *E*, e migração iônica, 688-689
  eletroforese capilar, 688-689
Intensidade radiante, *I*, da radiação eletromagnética, 117-118, 276-277*t*
Interação de polarização, Espectroscopia de NMR, 411-412
Intercepto, *b*, de curva de calibração, 763-764
  desvio-padrão de, s_b, 764-765
Interface, 87-88
Interferência construtiva, 118-121, 257-258, 364-365
  em redes, 152-153
  no interferômetro, 176-177
Interferência de ânions, espectroscopia de absorção atômica, 205-208
Interferência de cátions, espectroscopia de absorção atômica, 207-208
Interferência de hidróxidos
  espectroscopia atômica, 207-208
  ICPMS, 244-246
Interferência de íons adutos, espectrometria de massa atômica, 244-246
Interferência de íons de óxidos refratários, espectrometria de massa atômica, 244-246
Interferência de íons duplamente carregados, espectrometria de massa atômica, 244-246
Interferência de íons poliatômicos, espectrometria de massa atômica, 244-246
Interferência de óxidos
  espectroscopia atômica, 207-208
  ICPMS, 244-246
Interferência destrutiva, 122-124, 149-150, 257-258
  no interferômetro, 176-177
Interferência efeitos, radiação eletromagnética, 118-121, 257-258
Interferências
  espectroscopia atômica, 203-209
  espectroscopia de emissão de plasma, 227-228
  ICPMS, 244-247
Interferências espectrais, espectroscopia atômica, 203-204
Interferências espectroscópicas, ICPMS, 244-246
Interferências isobáricas, espectrometria de massa atômica, 244-246
Interferências químicas
  espectroscopia atômica, 205-209
  espectroscopia de emissão por plasma, 227-228
Interferente, 28-30
Interferograma freqüência, *f*, e freqüência óptica, *v*, 177-178
Interferograma, 177-178
  Transformada de Fourier de, 177-180
Interferômetro
  Michelson, 175-176
  para espectroscopia de absorção, 353, 391-393
Interferômetro de Michelson, 175-176, 353
International Centre for Data Diffraction, 271-272
International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 510-511 (*veja também* IUPAC)
Intervalo de bandas
  energia, E_g, 146-147
Intervalo de confiança, 756-757
  para estatítisca da contagem da radiação, 718
Intervalo dinâmico, de dados, 28-30
Iodo
  análise por absorção for, 311-312
  efeito sobre fluorescência, 325-327
Íon cálcio, eletrodo de membrana líquida para, 537-538, 539*t*
Íon carbonato, absorção UV/visível por, 304-306
Íon fluoroborato, eletrodo de membrana para, 538-539*t*
Íon hidrogênio, geração externa de, 561-562
Íon iodeto
  complexação com, 311-312
  eletrodo de estado sólido para, 537-538*t*
Íon molecular, espectrometria de massa, 445-449*t*
Íon nitrato
  absorção UV/visível por, 304-306, 311-312
  eletrodo de membrana para, 538-539*t*
Íon nitrito, absorção UV/visível por, 304-306, 311-312, 366-367, 369*t*
Íon perclorato, eletrodo de membrana para, 538-539*t*
Íon potássio, eletrodo de membrana líquida para, 538-539
Íon prata
  eletrodo de estado sólido para, 537-538*t*
  titulações amperométricas com, 578-579
Íon radical, espectrometria de massa, 445-446
Íon tiocianato
  complexação com, 308-309, 311-312
  eletrodo de estado sólido para, 537-538*t*
Íon tritiocarbonato, absorção UV/visível por, 304-306
Ionização
  dessorção, 453-454
  em chamas, 205-208
  em fonte ICP, 217-218
Ionização por campo (FI), fonte, espectrometria de massa, 446-447*t*, 451-452
Ionização por campo, espectros, 451-452
Ionização por eletronebulização, ESI, espectrômetro de massa, 446-447*t*, 454-455
Ionização química (CI), fonte
  como detector
    HPLC, 652-653
    SFC, 657-659
  espectrômetro de massa, 446-447*t*, 451-452
  espectros de, 451-452
Ionização térmica, espectrometria de massa, TIMS, 236-237*t*
Íon precursor, MS/MS, 471-472
Íons actinídeos, absorção por, 304-306
Íons de metais de transição, absorção da radiação por, 305-306
Íons hidróxido, geração externa de, 561-562
Íons lantanídeos, absorção por, 305-306
Íons secundários
  espectrometria de massa, 448-449
  MS/MS, 471
Isômeros, resolução por cromatografia líquido-sólido, 662
Isotacoforese capilar, CITP, 693-694, 696-697
Isótopos estáveis, 714-715
Isótopos radioativos, 714
IUPAC, convenção de sinais
  para correntes elétricas, 519-520
  para potenciais de eletrodo, 510-511

Janela de cloreto de sódio, espectroscopia de absorção no infravermelho, 159
Janela inteligente, espectrômetro de injeção de carga, 222
Janela retangular (*veja* Boxcar)
Janela, de seletor de altura de pulsos, 263-264
Jaquinot, vantagem de, Espectroscopia de transformada de Fourier, 173-174
Junção de difusão livre (FDJ), eletrodo de vidro, 547-548
Junção de referência, para termopar, 168-170, 351-352
Junção *pn*, 49, 54-55, 163-165
Junção, entupimento, 527-528

LabView®, 90-91
LabWindows®, 90-91
Lacuna (*veja* Vacância)
Lâmpada de arco como fonte contínua, 140-141
Lâmpada de arco de xenônio, como fonte espectroscopia de fluorescência, 331
  espectroscopia UV/visível, 140-141, 287-288
Lâmpada de cátodo oco, como fonte de linhas, AAS, 141-143, 201-202, 210-212
Lâmpada de descarga sem eletrodos, como fonte de linhas, 141-143, 201-202, 210-212
Lâmpada de deutério, 140-141, 204-205, 287, 295-297, 649-650
Lâmpada de filamento de tungstênio, como fonte de radiação, 140-141, 287, 295-297, 350-351, 649-650
Lâmpada de hidrogênio, 287, 287
Lâmpada de tungstênio/halogênio, 287-288

Lançamento de partículas
em lâmpada de cátodo oco, 201-202 (*veja também* Fonte de descarga luminosa)
Largura de alisamento, *n*, de dados, 110-111
Largura de banda
amplificador operacional, 64-65, 101-102
de filtros, 150-151
de *laser*, 141-143
instrumental, 101-102
monocromadores, 157-158, 201
Largura de banda de ganho unitário, 64-65
Largura de banda efetiva, 148-149
de filtros, 150-151
do monocromadores, 158-159, 284-286
Largura de banda, ganho, amplificador operacional, 64-65
Largura de linha atômica, 185-186
Largura de linha efetiva, $D\lambda_{1/2}$, 186-187
Largura de linha natural, de espectros atômicos, 186-187
Largura do pulso, do sinal analítico, 20-22
Laser
a gás, 141-143, 145-146
a gás, átomos neutros, 145-146
a gás, íons, 145-146
a gás, molecular, 145-146
como fonte, 141-149
de diodo semicondutor, 146-147, 389-391*t*
de excímeros, 145-146
de íon criptônio, 389-391*t*
de Nd:Yag, 145-146, 148-149, 331-332, 389-391*t*, 487-488
de nitrogênio, 145-146, 331-332
de quatro níveis, 144-145
de rubi, 144-145
de três níveis, 144-145
efeitos ópticos não-lineares, 148-149
para espectroscopia fotoluminescente, 331-332
para espectroscopia de fluorescência, 210-212, 331-332
para espectroscopia Raman, 389-391
para radiação infravermelha, 350-351
pulsado de nitrogênio, 145-146, 331-332
sintonizável, 145-146, 350-351
sistemas de três e quatro níveis, 144-145
inversão da população, 144-145
Lasers
corantes, 141-143 (*veja também* Laser sintonizável)
de estado sólido, 141-145
íon argônio, 145-146, 389-391*t*
Lei da potência dissipada, 34-35
Lei de Beer, 135-136, 255-257, 276-278, 311-312
aplicação a misturas, 278-279
desvios instrumentais, 278-281
desvios químicos, 278-279
efeito da radiação dispersa sobre a, 280-281, 285-286
limitações, 278-281, 372-373
radiação monocromática, 280-281
radiação policromática, 280-281
verificação da, para análise por absorção, 311-312
Lei de Bragg, difração de raios X, 257-258
Lei de erros de distribuição normal, 754-755
Lei de Ohm, 34, 516-517, 697 (veja também Queda ôhmica *IR*)
Lei de Snell, 124-125
Leis de Kirchoff, 34-35
Lente condensadora, eletrônica, 489
Lente objetiva, eletrônica, 489
Ligação dupla
constante de força para, 347
orbitais moleculares e, 301-302
Ligação oxigênio-hidrogênio, absorção por, 366-367, 369*t*
Ligação simples, constante de força para, 344-345, 347
Ligação tripla, constante de força, 347
Limite
de linearidade, LOL, como figura de mérito, 25-26*t*, 28
de quantificação, LOQ, como figura de mérito, 25-26*t*, 28
Limite de concentração
de linearidade, LOL, 25-26*t*
de quantificação, LOQ, 25-26*t*
Limite de confiança, CL, 756-757
Limite de exclusão, cromatografia por exclusão de tamanho, 670-671
Limite de permeação, cromatografia por exclusão de tamanho, 670-671
Limites de detecção
figuras de mérito, 25-26*t*, 27-28
para espectroscopia de emissão com plasma, 227-228
para espectroscopia atômica, 209-211*t*, 228-229*t*
para ICPMS, 246-247
Limpeza, do registrador do computador, 86-87
Linha de ressonância
absorção, 185-186
emissão, 183-185
Linha pi (π), de padrão de desdobramento Zeeman, 205-206
Linha sigma (σ), padrão de desdobramento Zeeman, 205-206
Líquidos
amostragem automática de, 739-740
análise por absorção no infravermelho, 365-366
análise Raman de, 391-392
Lítio, como padrão interno, AES, 233-234
Logaritmo
geração de, 71-73
propagação de erro em, A-17*t*
Luminescência, métodos, 135-136*t*, 322-339
Luminol, como reagente quimiluminescente, 339

Maçarico, ICP espectroscopia, 215-217, 242-244
Macromoléculas, espalhamento da radiação por, 314-315
Manhattan, projeto, 662
Mapa da superfície da amostra, microscopia eletrônica de tunelamento, 489
Mars Pathfinder, missão, 269-270, 273-274
Martin, A.J.P., 598, 603-604, 620
Massa exata, *m*, de isótopos, 235-236
Massa nominal, de átomos, 235-236
Massa reduzida, μ, de oscilador mecânico, 346-347
Materiais-padrão de referência, SRM, 752-753
Matriz, 28-30
Mattauch-Herzog, geometria, espectrômetro de massa, 249-250, 460-461
Mecanismo de movimento, Interferômetro de Michelson, 353
Média da amostra, $\bar{x}$, 750-751, 753-754
Média da população, 753-754
Média populacional, μ, 753-754
Média, 106-107
de pequenos conjuntos, $\bar{x}$, 750-751
desvio-padrão de, 755-756 (*veja também* Desvio-padrão)
erro-padrão de, 755-756
verdadeira, μ, 750-751
Medida de tempo, 82-84
Medidas potenciométricas diretas, 543-549
convenção de sinais para, 543-544
Medidor de bolhas de sabão, 620-623
Medidor de fons, 543
Meia-vida, $t_{1/2}$, 716-717
Membrana homogênea, para sondas sensíveis a gás, 540-541
Membrana microporosa, para sondas sensíveis a gás, 540-541
Memória de acesso aleatório, RAM, 89-90
Memória para armazenamento, do computador, 90-91
Memória *read/write*, 89-90
Memória reprogramável somente de leitura, EPROM, 90-91
Memória somente de leitura alterável eletricamente, EAROM, 90-91
Memória somente de leitura, ROM, 89-90
em termobalança, 705-706
Memória, computador, 89-90
Mercúrio
monitoração automatizada para, 738-739
vaporização fria de, 200-201
Mercúrio/telureto de cádmio, detector de fótons, 352
Metano, como gás de supressão, tubo Geiger, 262
Método da linha de base, espectrometria no infravermelho, 373-374
Método de adição de padrões, 28-32
para análise de ativação por nêutrons, 724-725
para análise polarográfica, 587-589
para análise por absorção, 312-313
para espectroscopia atômica, 209-210
para medidas potenciométricas diretas, 546-547
Método de correção de duas linhas, espectroscopia de absorção atômica, 204-205
Método de correção de fonte contínua, AAS, 204-205
Método de correção de Smith-Hieftje, espectroscopia de absorção atômica, 205-207
Método de normalização da área, análise cromatográfica, 617-618
Método do padrão interno, 31-32
para análise por raios X, 269
para coluna cromatográfica, 617-618
para espectroscopia de emissão, 226-227, 231-234
para espectroscopia de NMR, 411-412, 424-426
para espectroscopia eletrônica, 483
para espectroscopia fotoeletrônica de raios X, 483
para ICPMS, 242-243, 246-249
para quantitativa espectrometria de massa, 302-303
para SSMS, 249-250
Método dos mínimos quadrados, 29-30, 763-764
Métodos hifenados, 236-237, 634-635
GC/IR, 636-637
GC/MS, 470-471, 634-635
ICPMS, 236-237*t*
Métodos acoplados, 236-237, 634-635 (*veja também* Métodos hifenados)
Métodos cinéticos, FIA, 738-739
Métodos de absorção diretos, análise por raios X, 269-270
Métodos de arestas de absorção, Espectrometria de raios X, 266-267
Métodos de ativação destrutivos, 723-725
Métodos de calibração de eletrodos, para medidas potenciométricas diretas, 544-545
Métodos de correção de radiação de fundo em análise radioquímica, 718-719
espectroscopia atômica, 203-207
Métodos de correlação, para processamento de dados, 112-113
Métodos de diluição de isótopos
de ocorrência natural, 450-451*t*
estáveis, 714-715
ICPMS, 248-249, 450-451
radioativos, 714 (*veja também* Isótopos radioativos)
radioquímica, 714, 725
Métodos de diluição, análise quantitativa por raios X, 269
Métodos de fluxo interrompido
FIA, 737-738
HPLC, 646-647
Métodos de ionização por dessorção, espectroscopia de massa, 445-447*t*, 453-454
Métodos de redissolução
catódica, 589-590
Métodos dinâmicos, eletroquímica, 522-523
Métodos espectroquímicos, 116, 135-136*t*, 276
Métodos estáticos, eletroquímica, 522-523
Métodos instrumentais, 17-18*t*
Métodos radioquímicos
ativação, 714 (*veja também* Ativação por nêutrons)
diluição isotópica, 714 (*veja também* Diluição isotópica)
estatística da contagem, 717-720
instrumentação, 719-723
Métodos semiquantitativos, espectroscopia de emissão, 230-231
Métodos térmicos, 704-713
Micela, 336-338
Microbalança de cristal de quartzo (QCM), 24-25
Microbalança de cristal de quartzo, QCM, 24-25
Microcomputadores, em instrumentação química, 24-25, 86-87, 202-204, 705-706
Microeletrodo
planar, relações corrente/concentração para, 571-574
voltametria, 566-567, 569-570
Microespectrometria, infravermelho, 380-382
Microinjeção, ponteira, eletroforese capilar, 690-692
Micromembrana supressora, cromatografia iônica, 666-667
Micrômetro, μm, 116-117, 342
Micron, 116-117, 342
Microprocessadores, em instrumentação química, 24-25, 86-87
Microscopia de força atômica, AFM, 488-489, 491-499
conjunto alavanca/ponta, 494-496
Microscopia de varredura
por sonda, SCP, 488-489, 491-493
por tunelamento, STM, 488-489, 491-496
Microscopia eletrônica de varredura, SEM, 488-493
Microscopia eletrônica, 489
Microscópio de Binnig/Rohr, 491-493
Microspectrometria no infravermelho, 380-382
Microssonda a laser
espectrometria de massa, LMMS, 236-237*t*, 250-251, 477-478*t*, 487-488
espectroscopia de emissão, 233-234
Raman, 395-396
Microssonda eletrônica, EM, 477-478*t*, 487-488
para análise de superfície, 487-488
para espectroscopia de raios X, 272-273
Microssonda,
elétron, 272-273, 476-478*t*, 485-488
laser, 233-234 (*veja também* Microssonda a laser)
Microssonda, analisador, espectrometria de massa, 486-487, 740-743
Microssonda, análise de íons, 486-487
Migração, transporte de massa em solução por, 504-505, 521, 571-572
Millikan, R., 126-127
Misturas
análise para
por espectroscopia de absorção, 278-279, 312-313, 373-374
por métodos hifenados, 470-473
por espectroscopia de NMR, 424-426
voltamogramas para, 574-575
Mobilidade eletroforética, μ_e, 688-689
Mobilidade iônica, 507-508
Mobilização de bandas de focalização, CIEF, 698-700
Modelo ondulatório, Espalhamento Raman/Rayleigh, 386-388
Modem, 22-24
Moderadores, de nêutrons, 720-722
Modo ativo, da operação computacional, 94-97
Modo de batida, AFM, 496
Modo de depleção, transistor MOSFET, 52-53
Modo de saída não-destrutivo (NDRO), de dispositivos de injeção de carga, 167
Modo reforçado, Transistor MOSFET, 52-53
Modos normais, de vibração molecular, 347-348
Modos vibracionais
e efeito Raman, 388-389
molecular, 344-345, 347-350
Modulação
da saída, lâmpada de cátodo oco, 201-202
de sinais no domínio de freqüências, 175-176
para redução de ruído, 104-105
Modulação da fonte de radiação, espectroscopia óptica, 104-105, 202-204, 350-351, 356-357
Modulação da fonte, espectroscopia de absorção atômica, 201-202
Modulação da freqüência, 48
Modulação do sinal
para instrumentos de absorção atômica, 201-202
para redução de ruído, 104-105
Modulação/demodulação síncrônica, para redução de ruído, 105-106
Momento angular, *p*, dos núcleos, 400-401
Momento magnético nuclear, μ, 400-401
Monitoração de íons selecionados, espectrometria de massa, 472-473
Monocromador
comprimento de onda dispersão, 151-155
dispersão angular, $dr/d\lambda$, 151-152, 154-155
dispersão linear, D, 151-152, 154-155
fendas, 151-152, 156-157, 221-222, 294-295
número *f*, 155-156
plano focal, 151-152

prisma, 152-153
poder de concentração da luz, do monocromador, 155-156
raios X, 259-260
rede, 152-157
rede de reflexão, 151-153
Monocromador Bunsen, 152-153
Monocromador de rede, 152-157 (*veja também* Monocromador)
Monocromador echelle, 155-156, 220-222, 224
Monocromador, 149-156
características de desempenho do, 154-155, 156-157*t*
componentes de, 151-152, 156-157
cristal, 259-260, 480-481
dispersão de, $dr/d\lambda$, 151-152, 154-155
para detector de HPLC, 649-650
para espectroscópio Raman, 391-392
para fluorômetro, 330-332
para raios X, 259-260, 270-271
poder de concentração da luz de, 155-156
poder de resolução, *R*, de, 155-156
prisma, 152-153
rede, 152-157
Monocromador, contaminação na saída do, 154-155
Montagem de Eagle, espectrógrafo de rede, 229-230
Morfologia, de superfícies, 476-477
MOSFET de canal *n*, 52-53
Movimento harmônico simples, 344-345
Movimento rotacional, molecular, 347-348
Movimento translacional, molecular, 347-348
Multicromóforos, absorção no UV/visível por, 304-306*t*
Multímetro digital, DMM, 37-39, 47-48
Multipletes, em espectros de NMR, 414-418
Multiplex
desvantagem, 175, 224-225
vantagem, 175, 224-225
Multiplex, instrumentos, espectroscopia óptica, 173-174 (*veja também* Espectrômetro com transformada de Fourier)
Multiplicação
circuito para, 71-72
propagação de erro em, 762-763*t*
Multiplicador de elétron
para espectroscopia eletrônica, 481-482
para espectrômetro de massa, 237-239, 241
Multiplicador de elétron de dinodo contínuo, para espectrômetro de massa, 237-239
Multiplicidade
de picos de NMR, 416-417
espectral, 323-324

Nanômetro, nm, 116-117
National Institute of Science and Technology (NIST), como fonte para materiais-padrão, 548-549, 752-753
n-Butano, como fluido supercrítico, 678-679*t*
Nebulização pneumática, espectroscopia atômica, 189-190*t*, 191
Nebulização ultrassônica, espectroscopia atômica, 189-190*t*, 191
Nebulização, para espectroscopia atômica, 189-193, 196-201, 216-217
Nebulizador
Babington, espectroscopia atômica, 190-191, 225-227
GC/MS, 634-635
tipo disco poroso, espectroscopia atômica, 190-191
Nefelometria, 135-136*t*
Nernst, fonte de, 349-350
Nernst, W., 507-508
Nernstiano, comportamento, 533-534, 544-545
Neutrino, n, 714-715*t*, 716
Nêutron, *n*, 714-715*t*
fontes para, 720-723
interações com a matéria, 722-723
Nêutrons rápidos, 720-722, 725
Nêutrons térmicos, 720-722
Newton, N., 347
n-Hexano, como solvente, para regiões ultravioleta/visível, 310-311*t*
Nier-Johnson, geometria, espectrômetro de massa, 460-461
Nitrila, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 366-367, 369*t*
Nitro, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 303-304*t*, 366-367, 369*t*
Nitrogênio
abundância isotópica, 450-451*t*
análise automatizada para, 743-744
como gás de arraste, GLC, 621-622
como gás de purga, 575-576, 644-645, 705-706
Nitrogênio de uréia no sangue, BUN, determinação de, 542-543
Nitroso, absorção da radiação eletromagnética por grupo, 303-304*t*
Níveis de energia, em um campo magnético, 400-401
Nível de confiança, 758
NMR, 134 (*veja também* Ressonância magnética nuclear)
carbono-13, 399-400, 427-433
desdobramento spin-spin, 410-412, 414-416
relaxação spin-spin, 403-405
Núcleos
precessão dos, 402-403
propriedades magnéticas dos, 400-401
Nuclídeo filho, 714-715
Nuclídeo-pai, 714-715
Nujol, 366-367
Numeração binária, 22-24, 78-83
Número atômico, Z, 714-715
Número de massa atômica, A, 714-715
Número de massa, *A*, 714-715
Número de onda, $\bar{\nu}$, da radiação eletromagnética, 117-118, 178-180
Número de pratos teóricos, *N*, 603-604, 610-611, 615*t*, 656-657
cálculo de, 604-605, 610-611
cromatografia em camada fina, 672-674
eletroforese capilar, 689-690
número *f*, do monocromador, 155-156
Número quântico de spin, *I*, 399-400
Número quântico vibracional, *v*, 346-347
Nyquist
teorema, 107-108, 422-423

Occupational Safety and Health Administration (OHSA), limites de tolerância de, 374-375*t*
Onda contínua, espectroscopia de NMR, 399-400, 403-404
Onda evanescente, espectroscopia de reflexão interna, 376-377
Onda polarográfica, 573-574, 582-583
corrente máxima em, 584-585
efeito
de formação de complexos em, 583-584
de pH sobre, 588-589
para grupos funcionais orgânicos, 588-589
para misturas, 574-575
para reações irreversíveis, 574-575
Onda voltamétrica, 570-571
Ondas
descrição matemática, 118-120
polarografia, 585-586 (*veja também tipos específicos*)
superposição, 118-120
Ondas anódicas, voltametria, 574-575
Ondas eletromagnéticas, superposição, 118-120
Ondulações, retificadores e filtros, 52-54
Operações unitárias, análise química, 730-732, 731-732*t*
Óptica eletrônica, 489
Optrodo, 170-171
Orbitais *d*
desdobramento de, 306-307
energia dos, 306-307
Orbitais moleculares ligantes, 301-302
Orbitais moleculares pi (π), 301-302
Orbitais moleculares sigma (σ), 301-302
Orbitais moleculares, 301-306
e absorção da radiação, 301-302
e fluorescência, 327
Orbital molecular anti-ligante, 301-302
Ordem de difração, n, da rede, 153-154
Ordem, n
de difração, 153-154
de interferência, 121-122, 133-134
Oscilador
anarmônico, 347-348
harmônico, 344-345
Oscilador mecânico, freqüência vibracional de, 345-346
Osciloscópio, 55-56
OSHA, 374-375*t*
Fluxo osmótico, bombeamento, 698-700

Oxidação, na célula eletroquímica, 503-504
Óxido de deutério, como moderador para nêutrons, 721
Óxido nitroso
como fluido supercrítico, 678-679*t*
como oxidante, espectroscopia de chama, 194-195, 204-205
Óxidos de nitrogênio, determinação de, 338-339, 540-541
Óxidos, formação, em chamas, 196-197
Oxigênio
abundância isotópica, 450-451*t*
análise automatizada para, 743-744
como gás de purga, 705-706
como oxidante, espectroscopia atômica, 194-195
efeito sobre fluorescência, 325-327, 329-330
efeitos de sobrepotencial com, 521-522, 552-553
evolução durante a eletrólise, 552-553
monitoração coulométrica de, 559-560
sensor for, 576-577
Oxigênio dissolvido, efeito sobre fluorescência, 325-327, 329-330
Oxigênio, ondas, polarografia, 575-576
Ozônio, análise para, 311-312, 338-339

Padrão de rastreamento, 477-478, 488-489, 492-496
Padrões de calibração
para análise cromatográfica, 616-617
para análise por absorção, 312-313
para análise por raios X, 269
para espectrometria de massa quantitativa, 473-474
para espectroscopia de emissão, 229-232
para ICPMS, 247-249
para voltametria, 587-589
Padrões de difração, interpretação de, 271-272
Padrões de fragmentação, espectrometria de massa, 448-449
informação estrutural a partir de, 468-470
Palavra, computador, 86-87
Parafina, como moderador para nêutrons, 720-722
Paramagnetismo, 322-323, 412-413
efeito sobre fluorescência, 325-327, 329-330, 334-335
Partícula alfa, α, 714-715*t*
medida de, 719-720*t*
Partícula beta, 714-715*t*
medida de, 719-720
Partículas, tamanho, efeito sobre eficiência da coluna, 607, 629-630, 643-645
Passivação, de superfícies metálicas, 485-486
Pasta fluída, 189-190*t*, 527-528
Pauli, W., 399
Pellet, de amostras, 229-230, 365-366
Peneiras moleculares
para cromatografia gás-sólido, 637-638
para eletroforese capilar em gel, 695-696
Perdas por reflexão, nas interfaces ar-vidro, 125-126, 276
Perfil da zona, FIA, 735-736
Perfil de concentração
cromatográfico, 599-601
na superfície do microeletrodo, 571-574
Perfil de profundidade, 477-478
espectroscopia eletrônica, 485-487
Perfil isobárico, SFC, 679-680
Perfis de temperatura, das chamas, 195-196
Periodicidade, de ondas, 120-121, 175
Período
da radiação eletromagnética, *p*, 116-117 (*veja também* Período de batimento)
de corrente alternada, t_p, 39-40*t*
de transições no domínio do tempo, 20-22
Período de batimento, P_b, 120-121, 175
Peróxido de hidrogênio, complexação com, 311-312
Perturbação de spin, espectroscopia de NMR, 419-420
Peso atômico químico, *A*, 235-236
Peso atômico, 235-236
Peso médio, atômico/molecular, 235-236
Peso molecular
determinação
por cromatografia por exclusão de tamanho, 670-672
por espectrometria de massa, 466-471
média, 235-236
pH
definição operacional, 547-548
medida potenciométrica, 530-532, 546-549
pH, efeitos
sobre a cromatografia de partição, 655-656
sobre a fluorescência, 328-329
sobre a polarografia orgânica, 588-589
sobre a seletividade cromatográfica, 613-614
pHmetro, 543
instrumentos de leitura direta, 543
Pico base, espectro de massa, 445-446, 448-449, 451-452, 465-466
Pico cromatográfico, 599-601
Pico cromatográfico, alargamento, 599-601 (*veja também* Alargamento da banda)
Pico da corrente, I_p, 39-40
Pico falso, em espectros de absorção, 285-286
Pico, área
coluna cromatográfica, 615-616
espectrometria de massa, 472-473
termograma DTA, 708-709
Pico, cálculo da altura do
coluna cromatográfica, 615-616
espectrometria de massa, 473-474
espectrometria de raios X, 267-268
Pico, largura (W_A, W_B), 613-615*t*
Picos de íons moleculares, identificação de, 467-468
Picos de produtos de colisão, espectrometria de massa, 450-452
Picos isotópicos, em espectros de massa, 449-450
Picos Raman normais, 389-390
Picos, espectrometria de massa
base, 445-446, 465-466
íon molecular, 445-446 (*veja também* Íon molecular)
produtos de colisão, 448-449*t*, 450-452
Piezoelétrico
efeito, 24-25, 82-84
transdutor, 493-496
pIonmetro, 543
Pirrolidionaditiocarbamato de amônio, como reagente quelante, 209-210
Pixel, 166-167, 224-225, 435-436
Placa fotográfica sensível a íons, para espectrômetro de massa, 237-239, 249-250
Placa, do capacitor, 41-42
Placas de controle, de CRT, 55-56
Placas de repulsão, fonte de impacto de elétrons, 447-449
Planck, M., 127-128
Planilha, em software, 93-94
Plano nodal, de elétrons π, 301-302
Plasma indutivamente acoplado, detector, FIA, 736-737
Plasma induzido por microondas (MIP), fonte, 189-190*t*, 215-217
para espectrometria de massa atômica MIPMS, 236-237*t*
Plasma, 215-218
Plataforma de L'vov, 197-198
Platina
como eletrodo indicador de redox, 529-530
como microeletrodo voltamétrico, 577-578, 580-581
Poço de potencial, 166-167
Poder de concentração da luz, do monocromador, 155-156
Polarizabilidade, α, de ligação química, 386-388
Polarização
da radiação eletromagnética, 116-117, 123-126, 148-149, 205-206, 389-390, 403-404
de átomos e moléculas, 123-124, 148-149
eletroquímica, 516-522, 566
Polarização cinética, 520-521 (*veja também* Sobrevoltagem)
Polarização cruzada, do sinal de NMR, 431-432
Polarização de adsorção, da célula eletroquímica, 520-521
Polarização de dessorção, em célula eletroquímica, 520-521
Polarização direta, do diodo semicondutor, 49-50

Polarização inversa, junção *pn*, 49-50, 163-165
Polarização por concentração, 520-522
durante a eletrólise, 553-555, 557-558
e voltametria, 566
Polarografia de onda-quadrada, 586-587
Polarografia diferencial pulsada, 585-587, 591-592
Polarografia por amostragem de corrente (Tast), 585-586
Polarografia pulsada, 585-589
Polarografia Tast, 585-586
Polarografia,
corrente, 566
diferencial pulsada, 585-587
instrumentação, 566-567
métodos de redissolução, 589-590, 592-593
onda quadrada, 586-587
varredura linear, 581-582
Polarograma, 582-583 (*veja também* Onda polarográfica)
Policromador, 173-174, 221-222, 229-230
Polietileno-glicol, como fase estacionária, GLC, 631-632*t*
Polietileno-glicol, gel, CGE, 695-696
Polímeros
métodos térmicos de análise para, 705-706, 708-709
para cromatografia de exclusão por íons, 668-669
porosos, para cromatografia gás-sólido, 638
Polímeros porosos, para cromatografia gás-sólido, 638
Polissiloxanos, como fase estacionária, GLC, 631-632*t*
Poluição do ar, medida de, 373-374
Pontas para tunelamento, para STM, 494-496
Ponte salina, 502-503, 507-508, 545-546
Ponto crítico, 678
Ponto de ebulição, de fases móveis, HPLC, 657*t*
Ponto de soma, *S*, no amplificador operacional, 62, 64
Ponto isoelétrico, pI, 697-698
Porta de vácuo, espectrômetro de massa, 456-457 (*veja também* Fototubo)
Porta, em eletrônica, 52-53, 80-81
Portadores majoritários de corrente, em semicondutores, 49
Portadores minoritários de corrente, em semicondutores, 49
Pósitron, 714-715*t* (*veja também* Decaimento beta)
Potência radiante, *P*, da radiação eletromagnética, 117-118, 134-135, 276-277*t*
Potência, *P*, da radiação eletromagnética, 117-118 (*veja também* Potência radiante)
Potenciais cc, em células eletroquímicas, 502-503, 506-507
Potenciais de eletrodo, convenção de Stockholm
Potencial
chaveamento, voltametria cíclica, 579-580
de eletrodo de membrana, 532-533 (*veja também tipos específicos*)
ôhmico, de células eletroquímicas, 516-517
saturação, fototubo a vácuo, 162-163
termodinâmica, 506-507, 552-553
Potencial assimétrico, eletrodo de vidro, 532-534, 544-545
Potencial constante
coulometria, 552 (*veja também* Coulometria potenciostática)
fontes, 69-70 (*veja também* Potenciostato)
Potencial de célula, $E_{célula}$, 506-508
cálculo de, 516-517
efeito
da atividade sobre, 506-507
da corrente sobre, 502-503 (*veja também* Queda ôhmica, Polarização)
medida por instrumentos, 542-543
Potencial de chaveamento, voltametria cíclica, 579-580
Potencial de corte, V_0, 127-128
Potencial de eletrodo, 507-510, 772
cálculo de, 513-516 (*veja também* Equação de Nernst)
convenção de sinais para, 510-511
efeito
da atividade sobre, 502
da concentração sobre, 511-512 (*veja também* Equação de Nernst)
da temperatura sobre, 511-512
formal, 516, 772
limitações do uso, 515-517
medida de, 512-513
padrão, E^0, 507-508 (*veja também* Potencial-padrão de eletrodo)
velocidade de reações, 516
Potencial de junção líquida, 502-505, 507-508, 509-510, 544-545, 547-548
Potencial de meia-célula, 507-508 (*veja também* Potencial de eletrodo)
Potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, 570-571, 574-575
Potencial de oxidação, 510-511
Potencial de porta, V_{DS}, 52-53, 80-81
Potencial de saturação, do fototubo, 162-163
Potencial do cátodo, variações durante a eletrólise, 553-554
Potencial frenador, V_0, 127-128
Potencial ôhmico, *IR*, em célula eletroquímica, 516-519
Potencial, 34 (*veja também* Voltagem)
assimetria, 532-533
célula, 506-507 (*veja também* Potencial de célula)
controle de, 69-70 (*veja também* Potenciostato)
de eletrodo de vidro, 533-534
eletrodo, 507-508 (*veja também* Potencial de eletrodo)
formal, 516, 772
junção líquida, 502-503 (*veja também* Potencial de junção líquida)
limite, E_h, eletrodo de vidro, 532-533
medida de, 67, 526
meia-célula, 507-508 (*veja também* Potencial de eletrodo)
meia-onda, voltamétrico, 570-571, 574-575
variações em, durante a eletrólise, 552
Potencial-padrão de eletrodo, E^0, 507-512, 772
limitações ao uso de, 515-516
Potenciometria, 526-549, 745-746 (*veja também* Análise potenciométrica direta)
instrumentos, 745-746
Potenciômetro, 35-36, 543
Potenciostato, 69-70, 556-559
Pratos de alta eficiência, cromatografia em camada fina, 672-674
Pratos teóricos, 603-604 (*veja também* Número de pratos teóricos)
Pratos, desenvolvimento dos, cromatografia em camada delgada, 672-674
Precessão
ângulo, 403-404
freqüência angular, ν_0, 402-403
Precessão, dos núcleos em um campo magnético, 402-403
Precisão
como figura de mérito, 25-26*t*, 27
de métodos quantitativos para espectros de massa, 473-474
Pré-coluna, HPLC, 647-648
Pré-dissociação, de moléculas excitadas, 325-327
Pressão crítica, 678
Princípio da incerteza, 134-135, 186-187
Princípio da superposição, 118-120
Princípio de exclusão de Pauli, 322-323
Prisma, 151-152
monocromador, 152-153 (*veja também* Monocromador)
Prisma de Cornu, 152-153
Prisma de Littrow, 152-153
Processador de sinais, 23-24
para espectrômetro de raios X, 259-261, 263-264
para espectroscopia óptica, 139, 169-170
Processamento de dados passivo, 94-96
Processamento em tempo real, de dados, 87-88, 635-636
Processos cinéticos, em alargamento da banda cromatográfica, 605-608
Produção de pares, 715-716
Produtos, propagação de erro em, 762-763*t*
Programação Assembly, 91, 93
Projeto Genoma Humano, 687-688
Promediação
boxcar, 107-108
conjunto, 106-107
Promediação do sinal, 106-107, 174-175, 297-298, 419-421
Promediação, do conjunto, 106-107 (*veja também* Promediação do sinal)
Propriedades mecânico-quânticas, da radiação eletromagnética, 126-127-134-135, 346-347
Propriedades ondulatórias da radiação eletromagnética, 116-127
Protetor, espectrofotômetro, 292-294
Pseudofase estacionária, MECC, 701-702
Pulso de excitação
núcleos, 406-407
voltamétrico, 585-589
Purcell, E., 399

Quanta, da radiação eletromagnética, 126-127
Quantidade de eletricidade, *Q*, 41-42, 556-557
Queda ôhmica *IR*, em células eletroquímicas, 516-519, 543
Queimadores de fluxo laminar, para espectroscopia atômica, 196-197
Queimadores, para espectroscopia atômica, 196-197 (*veja também* Nebulização)
Química eletroanalítica, 501 (*veja também tipos específicos*)
Química eletroanalítica, métodos, 522-523
Quimiluminescência, 128-130, 135-136*t*, 139, 322, 337-339
análise de gases e vapores, 338-339
Quinidrona, transferência de cargas em, 308-309
Quocientes, propagação de erro em, 762-763*t*

Radiação branca, região de raios X, 252-253
Radiação circularmente polarizada, momento magnético, 403-404
Radiação de corpo negro, 130-131, 287, 331, 350-351
Radiação dispersa
efeito sobre a Lei de Beer, 280-281
em monocromadores, 154-155
Radiação eletromagnética, 116
propriedades ondulatórias, 116-127
Radiação eletromagnética plano-polarizada, 116-117 (*veja também* Polarização)
Radiação eletromagnética, 116 (*veja também tipos específicos*)
absorção, 123-124 (*veja também* Absorção da radiação eletromagnética)
coerente, 122-123, 141-144
corpo negro, 130-131 (*veja também* Radiação do corpo negro)
difração da, 120-121 (*veja também* Difração)
dispersão da, 123-124, 151-152
emissão, 128-132, 324-325
espalhamento da, 123-124 (*veja também* Espalhamento Raman)
fontes para, 139, 140-149, 201, 257-258, 287, 349-350
incoerente, 122-123
intensidade, *I*, 117-118, 276-277*t*
monocromática, 117-118, 141-143
polarização da, 116-117, 125-126
potência, *P*, 117-118, 276-277*t*
propriedades mecânico-quânticas, 126-135
propriedades ondulatórias, 116-127
reflexão da, 124-125
refração da, 123-124
térmica, 130-131
transdutores para, 20-22, 159-170
transmissão da, 122-123
trens de onda, 122-123
Radiação espalhada, efeito sobre medidas de absorbância, 154-155, 204-205, 285-286
Radiação infravermelha
excitação por, 131-132
fontes para, 141-143, 287, 349-350, 355-356
transdutores para, 167-170, 350-352, 355-356
Radiação monocromática, 117-118
dependência Lei de Beer sobre, 280-281
Radiação polarizada
e desdobramento Zeeman, 205-206
e espectros Raman, 389-390
Radiação policromática, 117-118
efeito sobre a Lei de Beer, 280-281
Radiação por desaceleração, 252-253
Radiação térmica, emissão, 130-131
Radiação ultravioleta/visível
espécies que absorvem, 300-301
excitação eletrônica por, 131-132, 300-301
fontes de, 140-149
Radicais, espectros de banda de, 128-130
Radio freqüência, fonte, para Espectrômetro de NMR, 419-421
Radioatividade
produtos do decaimento, 715-716
taxas de decaimento, 716-717
unidades de, 716-717
Radioisótopos, como fonte
para nêutrons, análise de ativação, 720-722
para raios X, 254-259
Raios gama, 252, 254-256, 714-715*t*, 716
emissão, 254-256
medida de, 720-722
Raios X
absorção, 118-119*t*, 254-256, 269-270
detecção, 259-261
difração, 257-258, 259-261*t*, 270-273
emissão, 252, 257-258, 489-493, 715-716
espectroscopia fotoeletrônica, XPS, 477-478*t* (*veja também* Espectroscopia eletrônica)
filtros, 258-259
fluorescência, XRF, 254-258, 265-271, 483, 489
fontes, 254-256*t*
geração, 129-130, 252-256
métodos de absorção, 118-119*t*, 255-257
métodos de difração, 270-273
monocromador, 259-260 (*veja também* Analisador de altura de pulsos)
transdutores, 118-119*t*, 255-257
distribuição de altura de pulsos, 263-264
tubo de Coolidge, 257-258
tubos, 257-258
Raios γ, emissão induzida de, 722-723
Raman detector, CE, 692*t*
Raman, C.V., 385
Raman, razão de despolarização, *p*, 389-390
Razão de rejeição do modocomum, CMRR, 69-70
Razão giromagnética, γ, 400-401, 403-405, 427-429
Razão massa-carga, de íons, *m/z*, 235-236, 455-456, 465-466
Reação fotoquímica, 300-301, 308-309, 356-357, 389-391, 396-397
Reações de meia-célula, 504-505 (*veja também* Célula eletroquímica)
Reações de precipitação, efeito sobre potenciais de eletrodo, 514-515
Reações irreversíveis, relações corrente/voltagem para, 574-575
Reações reversíveis, eletroquímica, 504-505
relações corrente/voltagem para, 573-574
Reagente fluorimétrico, 335-336
alizarina granada R, 335-336
benzoína, 335-336*t*
cloreto de dansila, 650-651
flavonol, 335-336
Reagente quelante
difenilcarbazona, 209-210
ditizona, 209-210
para análise por absorção, 311-312
para espectrometria de fluorescência, 334-335
pirrolidionaditiocarbamato de amônio, 209-210
Realimentação
em circuito amplificador operacional, 62, 64
em computador, 97
Realimentação negativa, no amplificador operacional, 62, 64-65
Reatância
em circuitos elétricos, 40-41
em um capacitor, 44-45
Reatância capacitiva, X_C, 41-42, 44-45
Reatância reativa, 41-42
Reator, como fonte de nêutrons, análise por ativação, 720-722
Reator, FIA, 732-733
Rede de malhas de resistores calibrados, 84-85
Rede de núcleos, espectroscopia de NMR, 403-405

Rede de reflexão, para monocromador, 151-153
Rede de réplica, 152-153
Rede de transmissão, 152-153
Rede echelette, 152-153
Rede holográfica, 154-155, 219-220, 295-297
Rede local, LAN, 97
Rede mestre, 152-153
Rede normal, 152-153
Rede, de computador, 97
Rede, reflexão, 151-153
Redes computacionais, 97
Redes côncavas, 154-155, 294-295
Redox, eletrodos indicadores, 528-530
Redução aparente da freqüência, sinal de FT NMR, 422-423
Redução, em célula eletroquímica, 503-504
Refinamento de dados por mínimos quadrados, 109-112
Refinamento de dados, 109-113
Reflectância difusa, 363-364*t*, 374-375, 379-380, 745-746
Reflectância percentual, %*R*, 745-746
Reflectância, intensidade relativa, $f(R'_\infty)$, 375-376
Reflectância, *R*, 366-367, 745-746
Reflexão especular, 374-375, 745-746
Reflexão interna total, 170-171
Reflexão total atenuada, ATR, 374-377
Reflexão, da radiação eletromagnética, 124-125
Reforço da amostra, métodos de adição de padrão, 248-249
Refração, da radiação eletromagnética, 123-124, 151-152
Região característica (*veja* Região de impressão digital)
Região central do plasma, ICP, 217-218
Região da freqüência de grupos
  espectro no infravermelho, 366-367, 369*t*
  espectro Raman, 393-395
Região de impressão digital
  em espectros no infravermelho, 366-369
  Raman, 393-395
Região de ligação tripla, espectro no infravermelho, 366-367, 369
Região do infravermelho médio, 342
  espectrometria na, 355-356, 363-375
Região infravermelho distante, 342
  espectrometria na, 363-364*t*, 380-381
Região interzonas, da chama, 195-196
Região visível/UV, 118-119*t* (*veja também* Espectroscopia UV/visível)
Registrador de laboratório, 55-56
Registrador de mudanças, do detector de PDA, 164-166
Registrador *x-y*, 56-57
Registrador, do computador, 86-87
Registradores, 55-56
Regras de seleção
  para espectros de emissão atômica, 183-185
  para vibracional transições, 347
Regulador de voltagem, 52-54
Regulador por chaveamento, 55-56
Reguladores de combustível, para espectroscopia de chama, 196-197
Relação carga-tamanho do íon, eletroforese capilar, 688-689
Relação sinal-ruído (*S/N*), 100-101 (*veja também características de instrumentos específicos*)
  melhora da, 102-113, 170-171, 175, 205-207, 266-267, 281-282, 284-286, 297-298, 342, 586-587
Relaxação
  de espécies excitadas, 128-130, 134, 300-301, 324-325, 445-446
  em um campo magnético, 403-404
Relaxação de estados moleculares excitados, 128-130 (*veja também* Relaxação)
Relaxação eletrônica, 134, 300-301
Relaxação longitudinal, NMR, 403-405
Relaxação não-radioativa, de espécies excitadas, 134
Relaxação nuclear, em um campo magnético, 403-404
Relaxação spin-rede, NMR, 403-405, 431-432
Relaxação spin-spin, NMR, 403-405
Relaxação transversal, 403-405
Relaxação vibracional, desativação por, 130-131, 134, 324-325
Relógio
  para contagem digital, 82-84
  para coulômetro, 560-561
Rendimento quântico, ϕ, para emissão fluorescente, 325-327
Resíduos, de dados, 763-764
Resistência
  efeito sobre o ruído térmico, 101-102
  em uma célula eletroquímica, 516-517
  medida de, 37-38, 67
Resistência não-compensada, em potenciostatos, R_u, 560-561
Resolução
  cromatográfica, R_s, 599-601, 609-610, 615*t*
  do espectrômetro de massa, *R*, 241, 456-459
  do espectrômetro com transformada de Fourier, 174-175, 178-180, 464-465
  efeito da abertura da fenda sobre, 157-158
  eletroforética, 688-689
  óptica, 157-158
Ressonância dupla internuclear, 419-420
Ressonância magnética nuclear pulsada, espectros, 399-400
Ressonância magnética nuclear, espectros de NMR
  alargamento da linha, 418-419, 430-431
  efeitos da vizinhança, 407, 409-411 (*veja também* Deslocamento químico)
  escala de abcissas, 411-412
  interpretação de, 414-417
  sólidos, 424-426, 430
  tipos, 407-409
Ressonância magnética nuclear, espectroscopia, 118-119*t*, 134, 399-439
  alta resolução, 407-409, 409-411
  carbono-13, 427-433
  descrição quântica, 399-400
  deslocamento químico, 410-412 (*veja também* Deslocamento químico)
  flúor-19, 432-433
  fósforo-31, 432-433
  instrumentação, 419-426
  largura de linha, 407-409
  onda contínua, 399-400
  para isótopos diferentes de prótons, 427-434
  preparo de amostras, 424-425
  próton, 424-429
  transformada de Fourier, 399-400, 405-409
Ressonância magnética nuclear, NMR
  descrição clássica, 402-405
  descrição quântica, 399-403
  relaxação e saturação, 403-404
  teoria, 399-403
Ressonância paramagnética eletrônica (ESR), 134
  espectroscopia, 118-119*t*
Ressonância paramagnética eletrônica, 134
Restritor de fluxo, fluido supercrítico coluna cromatográfica, 679-680, 683-684
Retardo, δ, no interferômetro, 177-178
Retificação, sinal elétrico, 48
Retificador de corrente, diodo semicondutor, 49
Retificador, sinal elétrico, 49, 52-54
Retroespalhamento, de elétrons, 269-270, 489-491
Rigidez estrutural, e fluorescência, 328-329
Robótica, 740-743
Rotação, da amostra, espectroscopia de NMR, 405, 422
Rotâmetro, 197-198
Ruído
  amplificação, 282-283
  branco, 101-102
  em fototransdutor, 282-283*t*
  flicker (1/f), 100-102, 175, 189-190, 282-283*t*, 284-285, 294
    efeito sobre a medida de transmitância, 284-285
  químico, 100-101, 472-473
  térmico, 100-101, 160-161, 282-283, 350-351
Ruído ambiental, 100-103
Ruído de tremulação, 100-101
Ruído instrumental, 100-101, 169-170
  efeito sobre a análise espectrofotométrica, 280-286
Ruído Johnson, 100-101 (*veja também* Ruído térmico)
Ruído quadrático médio, 106-107
Ruído *shot*, 100-102, 160-161, 175, 282-283*t*, 284

Ruído, *N*, 20-22, 100-101
  efeito sobre a precisão da análise espectrofotométrica, 280-286
  fontes de, 100-103
  redução de, 102-113

Sadtler, software com banco de dados de
  de espectros infravermelhos, 369, 372
  de espectros Raman, 393-395
  de índices de retenção, GLC, 633-634
Sangramento, da fase estacionária, GLC, 631-633
Saturação, de estados de energia, espectroscopia de NMR, 403-404, 419-421
Schmidt, elemento dispersor transversal de, 224-225
Seção L, filtro eletrônico, 52-54
Seção transversal de captura
  para fótons, 276-278, 300
  para nêutrons, σ, 722-723
Segmentos de arranjos, 224-225
Seleção de linhas, espectroscopia de emissão por plasma, 225-227
Seleneto de cádmio, como fotocondutor, 167-168
Seletividade, figura de mérito, 25-26*t*, 28
Seletor de altura de pulsos, para espectrômetro de raios X, 263-264
Semicondutor, 48, 49
Semicondutor de germânio, propriedades de, 49-50
Semicondutor de silício, propriedades de, 49-50
Semicondutor tipo *n*, 49
Semicondutor tipo *p*, 49
Sensibilidade analítica, γ, como figura de mérito, 25-26*t*, 27-28
Sensibilidade da calibração, como figura de mérito, 25-26*t*, 27
Sensibilidade, figura de mérito, 25-26*t*, 27
Sensor de oxigênio de Clark, 576-577
Sensor, 23-25
  biocatalítico, 541-542
  fibra óptica, 170-171, 332-335
  voltamétrico, 576-577
Separação
  cromatográfica, 595, 617-618
  eletroforética, 687 (*veja também tipos específicos*)
  em analisador de fluxo contínuo, 733-734
Separador
  GC/MS, 634-635
Série K de raios X, 253-254
Série L, de raios X, 253-254
Servossistema, 55-56
Siegbahn, K., 478-479
Silanização, de colunas cromatográficas
  fase ligada, 654-655
  GC, 629-630
Sílica, para empacotamento de colunas, 647-648, 653-654, 660-662, 669-670
  cromatografia de adsorção, 660-662
  HPLC, 648-649, 660-662
Silício, abundância isotópica, 450-451*t*
Siloxanos, como fase estacionária
  GLC, 631-632*t*
  SFC, 680-681
SIMS, 236-237*t* (*veja também* Espectrometria de massa de íons secundários)
Sinal
  analítico, 19-21 (*veja também* Domínios)
  analógico, 20-22, 78-79
  digital, 22-23, 78-79
  médio do branco, S_{bl}, 27-28
Sinal de entrada pulsado, efeito sobre circuito *RC*, 47-48
Sinal de excitação
  NMR, 419-421
  voltamétrico, 566-568
Sinal de saída, do analisador eletrotérmico, 198-199
Sinal em escada, conversor analógico digital, ADC, 84-85, 586-589
Sinal portador, espectrômetro de NMR, 422-423
Sistema binário codificado em decimal (BCD), 78-79, 82-84
Sistema capilar para entrada de amostra, espectrometria de massa, 456-459
Sistema de aprisionamento de íons, ressonância ciclotrônica de íons, espectrômetro de massa, 463
Sistema de bombeamento
  para FIA, 730-732
  para HPLC, 645-647
Sistema de detecção de quadratura, FT NMR, 423-424
Sistema de entrada para cromatografia, para espectrômetro de massa, 456-459
Sistema de gerenciamento de informação de laboratório, LIMS, 97-98
Sistema de luz branca do interferômetro, espectrômetro com FT, 353
Sistema de numeração binário, 22-24, 78-83
Sistema de quatro solventes, para otimizar a resolução, cromatografia de partição, 657-659
Sistema de travamento do campo/freqüência, espectrômetro de NMR, 421-422
Sistema detector íon-específico
  analisador de filme seco, 746-748
  FIA, 736-737
Sistema receptor, espectrômetro de NMR, 422-423
Sistemas automáticos, 270-271, 730, 739-740
Sistemas automatizados, 730-732
Sistemas de detecção, 23-24
Sistemas de eletrodos seletivos a moléculas, 539-542
Sistemas de entrada/saída, para computadores, 90-91
Sistemas de fluxo segmentados, 731-732
Sistemas para entrada de substâncias, para espectrômetro de massa, 456-457
Sistemas para tratamento de solventes, HPLC, 644-647
Skimmer
  ICPMS, 243-244
Smith-Hieftje, método de correção, espectroscopia de absorção atômica, 205-207
Sobrepotencial, 520-521 (*veja também* Sobrevoltagem)
Sobrepotencial de difusão, em célula eletroquímica, 516-517, 520-521
Sobrepotencial por cristalização, em célula eletroquímica, 516-517, 520-521
Sobrevoltagem, η, 520-522, 552-553
Sobrevoltagem em célula eletroquímica, 516-517, 520-521
Software, computador, 87-88, 91, 93-97
  para melhora da relação sinal/ruído, *S/N*, 106-113
Software, para resolução de equações, 93-94
Solenóide supercondutor, FT NMR, 421-422
Solenóide, 421-422
Sólidos
  análise de absorção no infravermelho, 365-366, 374-375
  análise Raman de, 391-392
  condução em, 502-503
  espectroscopia atômica envolvendo, 191-192, 199-200, 228-229
  espectroscopia fotoacústica de, 317-318
  ICPMS de, 243-244
  NMR de, 424-426, 430
  preparo automático de, 740-743
Solutos, migração através da coluna cromatográfica, 598-599, 602-603
Solvente
  efeitos
    sobre absorção molecular, 302-306, 309-310
    sobre NMR de ^{19}F, 433-434
    sobre a resolução, coluna cromatográfica, 612-613, 645-646, 660-662
    sobre espectroscopia atômica, 204-205, 209-210
    sobre fator de retenção, 612-613
    sobre fator de separação, 612-613
    sobre fluorescência, 328-329
Solvente, programação, coluna cromatográfica, 614, 645-646
Solventes
  classificação de, para cromatografia de partição, 656-657
  para adsorção cromatografia, 660-662
  para cromatografia de partição, 657*t*
  para espectroscopia de absorção no infravermelho, 363-364, 365*t*, 378-379
  para espectroscopia de NMR, 424-425
  para espectroscopia de raios X, 269
  para polarografia orgânica, 589-590
  para regiões UV/visível, 309-310
Solventes deuterados, para espectroscopia de NMR, 424-426
Solventes fortes, cromatografia de partição, 656-657*t*
Solventes orgânicos, efeito sobre AAS, 209-210 (*veja também* Solvente efeitos)

Soma, propagação de erro em, 762-763
Sonda
  espectrômetro de NMR, 422
  sensíveis a gás, 539-540
Sondas sensíveis a gás, 539-540, 576-577
  amônia, 541-542*t*, 543
  cianeto de hidrogênio, 541-542*t*
  dióxido de carbono, 540-541, 542*t*
  dióxido de enxofre, 541-542*t*
  fluoreto de hidrogênio, 541-542*t*
Spiking, 29-30
Spin eletrônico, 322-323
  e fosforescência, 322
Spin nuclear, 399-400
Spin-spin
  desdobramento, em espectros de NMR, 410-412, 414-416
  relaxação, NMR, 403-405
Stockholm, convenção para potenciais de eletrodo, 510-511
Substituição do anel, e absorção no UV/visível, 304-306
Subtração
  circuito para, 71-72
  propagação de erro em, 762-763*t*
Sulfato de dodecil sódio, como reagente, Cromatografia capilar eletrocinética micelar, 700-701
Sulfato de quinino, como fluoróforo-padrão, 334-335
Sulfato de triglicina, como transdutor piroelétrico, 168-170, 351-352
Sulfeto de cádmio, como fotocondutor, 167-168
Sulfeto de chumbo, como fotocondutor, 167-168, 295-297, 352, 378-379
Sulfeto de hidrogênio, eletrodos sensíveis a gás para, 541-542*t*
Superfícies fotoemissoras
  alta sensibilidade, 162-163
  bialcáli, 162-163
  resposta plana, 162-163
  sensibilidade, 162-163
Superposição espectral
  espectroscopia eletrônica, 481-482
  espectroscopia óptica, 156-157
Superposição, princípio da, 118-120
Suporte sólido, GLC, 629-630
Supressão do eluente, cromatografia iônica, 664-666
Supressão por colisão, 325-327
Supressores de ionização, espectroscopia de absorção atômica, 208-209
Surfactantes, para MECC, 700-701
Suscetibilidade magnética, 413-414
Synge, R.L.M., 598, 603-604, 620

t, valores para, 758-759
Tabelas de correlação
  para deslocamento químico, espectroscopia de NMR, 415-416*t*, 431-432
  para espectros infravermelhos, 366-367, 369, 370-371
  para espectros Raman, 393-395
Tampão final, CITP, 696-697
Tampão inicial, CITP, 696-697
Tampão para ajuste da força iônica, TISAB, 546-547
Tampões
  para eletroforese capilar, 687-688, 690-691, 694-695
  para escala operacional de pH, 548-549*t*
  para isotacoforese capilar, 696-697
  radiação, 204-205
Tast, polarografia, 585-586
Taxa de contagem, *R*, 716-717
Taxa de inversão, do amplificador, 65-66
Técnicas de ressonância dupla, Espectroscopia de NMR, 419-420
Temperatura
  crítica, 678
  da fonte de arco, 229-230
  da fonte de faíscas, 231-232
  das fontes de plasma, 217-219
  medida de, análise térmica, 705-706
Temperatura, efeitos
  sobre a saída da lâmpada de filamento de tungstênio, 287
  sobre cromatografia em fluído supercrítico, 679-680
  sobre cromatografia gás-líquido, 608, 623-625
  sobre eficiência da coluna cromatográfica, 605-606*t*, 611-614, 647-648
  sobre espectros atômicos, 187-188, 207-208
  sobre espectros Raman, 386-388
  sobre fluorescência, 325-329
  sobre fosforescência, 325-327, 332-335
  sobre ímãs permanentes, 421-422
  sobre perfis de chama, 195-196
  sobre potenciais de eletrodo, 507-512
  sobre ruído térmico, 101-102
  sobre sobrevoltagem, 521-522
Temperatura, programação, coluna cromatográfica, 614, 623-625
Tempo de abertura, do *boxcar integrator*, 108-109
Tempo de retenção ajustado, t'_R, cromatografia, 615*t*, 633-634
Tempo de retenção, cromatografia, t_R, 602, 615*t*, 620-621, 630-631, 665-666
  e razão de partição, 602
  efeito sobre resolução, 610-611
Tempo de subida, 280-286
Tempo de subida, t_r, 64-65, 101-102
Tempo de vida, medida, de espécies fosforescentes, 336-337
Tempo morto
  contador de cintilações, 263
  cromatografia, t_M, 602, 615*t*
  tubo Geiger, 262
Tempos de relaxação, T_1, T_2, ressonância magnética nuclear, 403-406
Tendência
  em medidas, 751-752
  figuras de mérito, 25-26*t*, 27
  teste para, 759-760
Tensão de compensação, amplificador operacional, 61-62
Teorema de Nyquist, 107-108, 422-423
Teoria cinética, de eluição cromatográfica, 602-603
Teoria de velocidades, de eluição cromatográfica, 602-605
Teoria do campo cristalino, 305-306
Termalização, de nêutrons, 720-722
Terminais invertido e não-invertido, no amplificador operacional, 61-62
Terminais não-invertidos, do amplificador operacional, 61-62
Terminal comum, do BJT, 50-51
Termistor, 168-170, 351-352
Termobalança, 704-706
Termodinâmica potencial de célula, 505-507, 552
  cálculo de, 516-517
Termograma diferencial, 706-708, 710-711
Termogravimetria
  balança, 704-705
  TG, 705-707
Termonebulização,
  detector, HPLC, 652-653
  fonte, TS, espectrômetro de massa, 446-447*t*, 652-653
Termopar, 69-70, 168-170, 705-708
  como transdutor no infravermelho, 351-352
  em termobalança, 705-706
Termopilha, 168-170, 351-352
Terra de diatomáceas, como suporte sólido, GLC, 628-630
Terra virtual, do circuito amplificador, 62, 64
Terra, conexão, circuito amplificador, 61-62
Tesla, T, 399-400
Testa, do pico cromatográfico, 603-604
Tetracloreto de carbono como solvente
  espectrometria no infravermelho, 364-365, 378-379
  NMR, 424-425
    tetracloreto de carbono, 424-425
Tetracloroetileno, como solvente, espectroscopia no infravermelho, 364-365
Tetrametilsilano (TMS) como padrão interno, espectroscopia de NMR, 411-412
Tiselius, A., 687-688
Titulação
  amperométrica, 577-578
  coulométrica, 557-558 (*veja também* Coulometria)
  FIA, 738-739
  fotométrica, 314-317
  injeção em fluxo, 738-739
  potenciométrica, 88-89, 548-549, 721
Titulação de oxidação/redução
  amperométrica, 578-579
  coulométrica, 562-564*t*
Titulação de precipitação
  amperométrica, 578-579
  coulométrica, 562-564*t*
Titulações ácido/base, coulométricas, 561-562, 566*t*
Titulações com formação de complexos
  amperométrica, 578-579
  coulométrica, 562-564*t*
Titulações coulométricas, 552, 557-558, 560-561-564
  comparação com titulação convencional, 562-563
  geração externa de reagentes para, 561-562
Titulações de neutralização, coulométrica, 561-564*t*
Titulações fotométricas
  correção de volume, 315-316
Titulações por injeção em fluxo, 738-739
Titulador coulométrico, 560-561
Traçadores, radioquímica, 714, 725-727
Trajetória de íons, em um quadripolo, 239-240
Transdutor a gás, 259-262, 719-720
Transdutor de cintilações, 259-261
  para espectrômetro de massa, 237-239
  para microscopia eletrônica de varredura, 490-491
  para radiação, 259-261, 719-722
  para raios X, 263
Transdutor, 20-22, 159-170, 350-351, 355-356
  amperométrico, 651-652
  arranjo de diodos, 163-165
  cintilação, 237-239, 263
  eletronebulização, 692-693
  fotocondutor, 161-162
  fóton, 259-261
  germânio, 263
  IR, 160-161
  para espectroscopia de emissão, 221-222, 229-230
  para espectroscopia óptica, 161-162
  para fluorômetro, 331-332
  para raios X, 259-261, 270-271
  resposta geral, 680-681
  térmico, 160-161
  ultravioleta/visível, 161-162
  voltamétrico, 576-577, 651-652
Transdutor de corrente limite, 576-577
Transdutor de entrada, 20-22 (*veja também* Detector)
Transdutor de espalhamento de luz, HPLC, 649-650*t*, 651
Transdutor de saída, 20-22 (*veja também* Dispositivos de saída)
Transdutor fotoelétrico
  para espectroscopia de emissão, 229-230
  para espectroscopia óptica, 160-161
Transdutor fotônico multicanal
  para espectroscopia eletrônica, 481-482
  para espectroscopia óptica, 163-165
Transdutor piroelétrico, 168-170, 350-352, 355-356
Transdutor semicondutor, 161-162, 163-165, 263, 490-491, 719-720 (*veja também* Transdutor fotocondutor)
Transdutor, amplificação e medida de sinais, 65-70
Transdutor, função de transferência, 20-22, 24-25
Transdutor, junção de termopar, 168-170
Transdutores de calor, para radiação infravermelha, 167-170 (*veja também* Transdutores térmicos)
Transdutores de radiação, 159-160 (*veja também* Transdutor)
Transdutores térmicos, para radiação infravermelha, 160-161, 167-170, 350-351
Transferência de carga, sobrepotencial, em célula eletroquímica, 516-517 (*veja também* Polarização)
Transferência de hidretos, ionização química MS, 451-452
Transferência de massa
  cromatografia, 603-607
  em células eletroquímicas, 504-505, 520-521, 571-572
  extração, 683-684
Transferência de massa, termos (C_S, C_M), cromatografia, 607
Transferência de prótons, ionização química, espectros de massa, 451-452
Transformada de Fourier, FT, 120-121, 173-180
  do interferograma, 177-178
  filtragem digital por, 109-110
Transformada de Hadamard, espectroscopia óptica, 353
Transformador, 52-54
Transição de fase, análise térmica de, 709-710
Transição vibracional/rotacional, molecular, 344-345
Transição vítrea, de polímeros, 706-708
Transições eletrônicas, 131-132, 300-303
  e fluorescência, 322-323
Transições
  $n \rightarrow \pi^*$, 301-306, 327
  $n \rightarrow \sigma^*$, 301-303
  proibidas, 183-185, 300, 324-325
  rotacionais, 134, 343-344
  $\pi \rightarrow \pi^*$, 301-303, 327
  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transições, 301-302
  de efeito de campo de metal-óxido semicondutor, MOSFET, 52-53
Transistor de efeito de campo íon-seletivo, ISFET, 538-539
Transistor de efeito de campo, FET, 52-53, 263-264, 351-352
Transistor de junção bipolar
  amplificação, 51-52
  corrente de base, I_B, 52-53
  corrente de entrada, 50-51
  corrente do coletor, 50-53
  ganho, *b*, 51-52
  terminal comum, 50-51
Transístor 48, 50-51
  MOSFET, 52-53
  pnp, 50-51
Transistores *npn*, 50-51
Transmissão, *T*, 276-277*t*
  da radiação eletromagnética, 122-123
Transmitância, *T*, 276-277*t*
  efeito de ruído instrumental sobre, 281-282
  medida de, 136-137, 276, 281-282
Transmitância, *T*, ajuste a 100%, 136-137, 281-282, 287-288Transmitância, ajuste a 0%, espectroscopia de absorção, 136-137, 281-282, 287-288
Transmitância, ajuste percentual, espectroscopia de absorção, 136-137, 281-282, 287-288, 291-294
Transmitância percentual, %*T*, 135-136
  filtros, 150-151
Transmitância, ultrapassagem do valor verdadeiro, em instrumentos de absorção no infravermelho, 357
Trens de onda, da radiação eletromagnética, 122-123
Troca iônica, em eletrodo de membrana, 530-533
Troca química, efeito sobre espectros de NMR, 418-419
Trocadores aniônicos
  para cromatografia iônica, 656-657
  para eletrodos de membrana, 537-538
Trocadores catiônicos
  cromatografia iônica, 664-665
  em eletrodos de membrana, 537-538
Trocadores iônicos, cromatografia, 647-648
Tswett, M., 598, 641-642, 660-661
Tubo de deriva, espectrômetro de massa de tempo de vôo, 241, 461-462
Tubo de raios catódicos, CRT
  como dispositivo de saída, 55-56
  para microscopia eletrônica de varredura, 489
Tunelamento, ponta, STM, 484-485, 492-493
Turbidimetria, 135-136*t*

Ultramicroeletrodos, 567, 569-570, 592-593
Unidade
  central de processamento, CPU, 86-89
  de contagem de década, DCU, 82-84
  de controle do microprocessador, 88-89
  de massa atômica, amu, 235-236
  lógica aritmética, ALU, do computador, 88-89
Universo, de dados, 753-754

Vacância, em semicondutores, 49, 163-167

Valinomicina, em eletrodo de membrana para potássio, 538-539
Valor efetivo (rms)
correntes, 40-41, 101-102
ruído, 101-102, 107-108
Válvula de amostragem rotatória, coluna cromatográfica, 617-618, 622-623
Van Deemter
equação, 606-607
gráfico, 605-606
Van Deemter equação, termo dos caminhos múltiplos, *A*, 606-607*t*
Vaporização eletrotérmica, ETV, 189-190*t*, 191-192
interferências da matriz com, 197-198
para espectroscopia de plasma indutivamente acoplado, 217-218
para espectroscopia atômica, 197-200
Variância da amostra, s^2, 753-754
Variância da população, σ^2, 753-754
Variância, σ^2, 26-27
T^3, 604-605
como figura de mérito, 25-26*t*, 27
como medida da eficiência da coluna cromatográfica, 604-605 (*veja também* Eficiência da coluna)
de um sinal, 106-107
Varredura
de espectros de massa, 241
de espectros ópticos, 151-152
Varredura direta, voltametria cíclica, 579-580
Varredura linear, espectroscopia Auger eletrônica, 485-486
Varredura óptica, espectroscopia de superfície, 477-478
Varredura reversa, voltametria cíclica, 579-580
Vazão *F*, de fases móveis, 615*t*, 622-623, 645-646
Velocidade angular de precessão, ω_0, 402-403
Velocidade de bombeamento, efeito sobre dispersão, FIA, 736
Velocidade de migração, cromatografia, 599-601, 688-689
e resolução, 599-601, 609-610
Velocidade
c, da radiação eletromagnética, 116, 116-117
de migração, *v*, iônica, 688-691
de queima, das chamas, 195-196
do monocromador, 155-156
iônica, em um campo elétrico, 688-689
linear da fase móvel, u, coluna cromatográfica, 602, 605-606*t*, 607, 615*t*
linear de migração do soluto, $\bar{v}$, 602
linear média ($\bar{v}$), de migração do soluto, 602
Vibrações de estiramento
modelo mecânico de, 344-345
molecular, 344-345, 380-381, 394-395
Vibrações moleculares, 346-350, 385-388
amplitude, 343-344
deformação angular, 344-345
acoplamento, 344-345, 348-349, 388-389
graus de liberdade, 347-348
balanço, 344-345
variações de dipolo em, 343-344
de "respiração", 389-391, 395-396
torção, 344-345
Vibrações moleculares, tipos, 344-345
balanço, 344-345
sacudida, 344-345
tação, 344-345
tesoura, 348-349
Vidro Corning 015, 530-532
Viscosidade
de fases móveis, HPLC, 657*t*
de fluídos supercríticos, 675-676, 678-679*t*
Viscosidade, efeitos
sobre coeficiente de difusão, coluna cromatográfica, 605-606*t*, 611-612
sobre fluorescência, 328-329
Voltagem, 34 (*veja também* Potencial)
controle de, com amplificador operacional, 69-70 (*veja também* Potenciostato)
de corte, 127-128
em circuitos *RC*, 41-42
medida de, 37-38, 47-48
Voltagem de ruptura Zener, para diodo semicondutor, 50-51
Voltagem de ruptura, diodo semicondutor, 50-51, 54-55
Voltagem do sinal em escada, 85
Voltametria, 566-593
amperométrica, 577-578
análise por redissolução, 589-593
cíclica, 579-581
com eletrodos microscópicos, 592-593
com eletrodos sólidos, 570-574
diferencial, 586-587
hidrodinâmica, 570-580
onda quadrada, 586-587
Voltametria cíclica
parâmetros do pico anódico (E_{pa}, i_{pa}), 580-581
parâmetros do pico catódico (E_{pc}, i_{pc}), 580-581
CV, 579-581
Voltametria de varredura linear, 566-567 (*veja também* Polarografia)
Voltametria hidrodinâmica, 570-580
Voltamograma, 570-571, 573-576, 586-587
Voltamogramas anódico/catódico, 574-575
Voltímetro, 37-38
digital, DVM, 37-38
eletrônico, 543
Volume de retenção específico, V_g, GLC, 620-621
Volume de retenção, V_R, GLC, 620-621
e razão de partição, 602
efeito sobre resolução, 610-611
Volume vazio,de membrana microporosa, sonda sensível a gás, 540-541
Volumes de retenção corrigidos (V_R^0, V_M^0), 620-621
Voxel, 435-437
z, valores para, desvio da média, 758
Zeeman
efeito, 186-187, 205-206
Zener, voltagem de ruptura, para diodo semicondutor, 50-51
Zip® drive, 90-91
Zona de combustão secundária, 195-196
Zona intrínseca, semicondutor detector, 263-264
Zonas cromatográficas, 598-599
da chama, 195-196
Zwitterion, 697

RELAÇÕES E FATORES DE CONVERSÃO ÚTEIS

Comprimento

Unidade SI: Metro (m)

1 quilômetro = 1.000 metros
= 0,62137 milha
1 metro = 100 centímetros
1 centímetro = 10 milímetros
1 nanômetro = $1,00 \times 10^{-9}$ metro
1 picometro = $1,00 \times 10^{-12}$ metro
1 polegada (inch) = 2,54 centímetros (exatamente)
1 Ângstrom = $1,00 \times 10^{-10}$ metro

Massa

Unidade SI: Quilograma (kg)

1 quilograma = 1.000 gramas
1 grama = 1.000 miligramas
1 libra = 453,59237 gramas = 16 onças
1 tonelada = 2.000 libras

Volume

Unidade SI: Metro Cúbico (m^3)

1 litro (L) = $1,00 \times 10^{-3}$ m^3
= 1.000 cm^3
= 1,056688 quartos de galão
1 galão = 4,00 quartos de galão

Pressão

Unidade SI: Pascal (Pa)

1 pascal = 1 N/m^2
= 1 $kg/m \cdot s^2$
1 atmosfera = 101,325 quilopascals
= 760 mmHg = 760 torr
= 14,70 lb/polegada^2

Energia

Unidade SI: Joule (J)

1 joule = 1 kg m^2/s^2
= 0,23901 caloria
= 1 C × 1 V
1 caloria = 4,184 joules

Temperatura

Unidade SI: Kelvin (K)

T (K) = T(°C)(1 K/°C) + 273,15 K
T (°C) = (5°C/9°F)[T(°F) − 32°F]
T (°F) = (9°F/5°C)T(°C) + 32°F

SÍMBOLOS PARA QUANTIDADES FÍSICAS E QUÍMICAS COMUNS

A	absorbância, área	S/N	relação sinal/ruído
a	absortividade, atividade	T	transmitância, temperatura
B	campo magnético	t	tempo
C	capacitância	V	voltagem cc, volume
D	coeficiente de difusão	v	voltagem ca, velocidade
d	diâmetro, espaçamento	X	reatância
E	potencial elétrico, energia	$\bar{x}$	média das amostras
e^-	elétron	Z	impedância
F	faraday		
f	freqüência		
G	condutância, energia livre		
H	entalpia		
I	corrente cc	γ	(gama) coeficiente de atividade
i	corrente ca	ϵ	(épsilon) absortividade molar
K	constante de equilíbrio	λ	(lambda) comprimento de onda
L	indutância	μ	(mu) média da população
n	número de mols	ν	(nu) freqüência
n	ordem espectral	$\bar{\nu}$	número de onda
P	potência radiante ou elétrica	ρ	(ro) densidade
Q	quantidade de carga cc	σ	(sigma) desvio-padrão da população
q	quantidade de carga ca	τ	(tau) período
R	resistência elétrica, constante dos gases	ϕ	(phi) ângulo de fase
s	desvio-padrão da amostra	ω	(ômega) velocidade angular

O ESPECTRO VISÍVEL

Região de Comprimento de Onda, nm	Cor	Cor Complementar
400-435	Violeta	Amarelo-esverdeado
435-480	Azul	Amarelo
480-500	Azul-esverdeado	Vermelho
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarelo-esverdeado	Violeta
580-595	Amarelo	Azul
595-650	Laranja	Verde-azulado
650-750	Vermelho	Azul-esverdeado

SÍMBOLOS DAS UNIDADES

A	ampère	Hz	hertz
Å	ångström	J	joule
atm	atmosfera	K	kelvin
C	coulomb	L	litro
°C	grau Celsius	M	mol/litro
grau	grau angular	m	metro
eV	elétron-volt	min	minuto
F	farad	s	segundo
G	gauss	T	tesla
g	grama	V	volt
h	hora	W	watt
		Ω	(ômega) ohm

PREFIXOS MULTIPLICATIVOS

Prefixo	Símbolo	Fator
ato	a	10^{-18}
femto	f	10^{-15}
pico	p	10^{-12}
nano	n	10^{-9}
micro	μ	10^{-6}
mili	m	10^{-3}
centi	c	10^{-2}
deci	d	10^{-1}
quilo	k	10^{3}
mega	M	10^{6}
giga	G	10^{9}
tera	T	10^{12}